PHYSIKALISCHE ZEITSCHRIFT

vereinigt mit dem

JAHRBUCH DER RADIOAKTIVITÄT UND ELEKTRONIK

Nr. 13 — 1. Juli 1929 — Redaktionsschluß für Nr. 15 am 15. Juli 1929. — 30. Jahrgang

INHALT:

S. Tolksdorf, Gerda Laski. S. 409.

Originalmitteilungen:

R. Wesøe, Messungen der Gefrierpunktserniedrigung von verdünnten wässerigen Lösungen, die Gemische zweier Elektrolyte sind. S. 412.

B. Lange u. W. Heller, Tellur-Thermoelemente. S. 419.

A. Smits, Die Pseudo-Komponenten des Wasserstoffes. S. 425.

W. Pupp, Schwingspiegel zur Vorführung zusammengesetzter Schwingungen. S. 427.

H. Hergesell, Bemerkungen zu: H. Benndorf, „Über die experimentelle Erforschbarkeit der höheren Schichten der Atmosphäre". S. 429.

H. Benndorf, Erwiderung auf obenstehende Bemerkung des Herrn Hergesell. S. 429.

Reichspostzentralamt, Neue Hilfsmittel für akustische Messungen. S. 430.

Besprechungen:

W. Wien u. F. Harms, Handbuch der Experimentalphysik. Bd. 25. I. Teil: Geophysik I. S. 430.

R. H. Fowler, Statistical Mechanics. S. 431.

P. Schilder, Gedanken zur Naturphilosophie. S. 431.

W. Gerlach, Über das Wesen physikalischer Erkenntnis und Gesetzmäßigkeit. S. 432.

Personalien. S. 432.

Gerda Laski.

Von Sibylle Tolksdorf.

Am 24. November 1928 starb Gerda Laski im Augusta-Hospital in Berlin. Sie wurde am 4. Juni 1893 in Wien geboren, wo sie unter der liebevollen Pflege eines kultivierten Elternhauses heranwuchs. Schon früh zeigten sich bei ihr eine große und vielseitige Begabung, eine außerordentliche geistige Regsamkeit — Anlagen, die durch eine überaus individuelle Erziehung sorgfältig entwickelt wurden. Nur die letzten Schuljahre verbrachte sie an öffentlichen Instituten, und die Streiche und Unabhängigkeitskämpfe dieser Zeit zeigen bereits den Drang einer sich selbständig formenden jungen Persönlichkeit nach eigener Lebensgestaltung. Bezeichnend für den Ernst und die innere Selbständigkeit sind die religiösen Nöte, welche die Fünfzehnjährige vom Judentum zum Katholizismus führten — ein Schritt, der nur wenigen Freunden bekannt war.

Unter den günstigsten Auspizien bezog Gerda Laski die Wiener Universität; gestützt durch die Liebe und das Verständnis ihrer Eltern, deren Güte ihr die äußeren Sorgen abnahm, körperlich gestählt durch leidenschaftlich betriebenen Bergsport, seelisch gesund und gerade bei aller Zartheit des Fühlens. So läßt sich die außerordentliche Intensität verstehen, mit der sie sich mit dem geistigen Leben auseinandersetzte, das ihr auf der Universität entgegentrat. Neben dem Studium, dessen Hauptfach Physik war, nahm sie

tätigen Anteil an der damals in ihrer Blüte stehenden Jugendbewegung. Die Kämpfe um Weltanschauungsfragen regten sie zu zahlreichen philosophischen Studien und zur intensiven Beschäftigung mit dem älteren und modernen Schrifttum an und legten den Grund zu der umfassenden Bildung, die wir an ihr bewunderten. Gerda Laski hat sich mit ihrer ganzen Persönlichkeit für die Verwirklichung der kulturellen und sozialen Ziele der Jugendbewegung eingesetzt, ohne sich jedoch ihrer Eigenart als Nachkomme eines kultivierten bürgerlichen Hauses zu entäußern; sie hat eine für sie absolut charakteristische Synthese von alter und neuer Lebensform zu finden gewußt. Stets war sie sich der Verpflichtungen ihrer Sonderstellung bewußt, welche ihr die Abnutzung durch den Daseinskampf zunächst ersparte, und sie blieb ihren Anschauungen auch treu, als sich ihre Lage durch die Inflation und die Kommunalpolitik ihrer Vaterstadt sehr verschlechtert hatte.

Neben den Arbeiten im Physikalischen Institut in Wien unter Professor Ehrenhaft, bei dem sie später Assistentin wurde, fand sie noch Zeit zum Abhalten von Volkshochschulkursen und — nach Kriegsausbruch — zur Krankenpflege. — Sie promovierte mit einer sehr mühsamen Arbeit über Größenbestimmung submikroskopischer Teilchen[1]) und zog in einer weiteren Untersuchung die Grundempfindungstheorie von Helmholtz zur Teilchengrößenbestimmung heran.

Das Bedürfnis, tiefer in die theoretische Physik einzudringen, führte Gerda Laski auf ein Jahr nach Göttingen, wo sie bei Professor Debye einige theoretische Arbeiten ausführte, die sich mit der Berechnung von Atomeigenschaften auf Grund des damaligen Bohrschen Modelles befaßten.

Bei einem gelegentlichen Besuch in Berlin wurde Gerda Laski von Professor Rubens an das Physikalische Institut der Universität verpflichtet. Hatte sie sich schon theoretisch mit der Berechnung von Kernschwingungen gasförmiger Moleküle befaßt, so wurde sie jetzt von Rubens in die experimentelle Ultrarotforschung eingeführt. Damit hat ihre wissenschaftliche Arbeit eine Richtung gewonnen, der sie auch nach dem Tode von Rubens treu blieb; sie war stolz, als eine seiner letzten Schülerinnen seine Tradition fortzusetzen. Aus der Zeit ihres Wirkens am Physikalischen Institut, wo sie mit großer Freude den Praktikumsunterricht versah, stammen ihre ersten experimentellen Ultrarotarbeiten, sowie eine umfangreichere Darstellung der Ultrarotmethoden in den „Ergebnissen der Exakten Naturwissenschaften". Eine Interferometerrechnung aus dieser Zeit wird demnächst an dieser Stelle erscheinen.

Im Jahre 1924 trat Gerda Laski aus dem Physikalischen Institut der Universität in das Kaiser-Wilhelm-Institut für Faserstoffchemie in Berlin-Dahlem über. Der von dem Direktor des Institutes vertretene Gedanke, daß durch Messungen im Ultrarot für die Kenntnis vom Aufbau der hochmolekularen Stoffe gleich grundlegende Fortschritte zu erhoffen seien, wie durch die Röntgenanalyse, erfüllte sie mit Enthusiasmus. So richtete sie unter Professor R. O. Herzog und mit Hilfe der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft eine Ultrarotabteilung ein und widmete sich der Anwendung von Ultrarotmethoden auf chemische Konstitutionsfragen. Es wurden durchgeführt: Untersuchungen der Absorptionsspektren von Zellulosen, von verschiedenen Kohlen-, Bor- und Siliziumwasserstoffen, von mehreren Erdalkalioxyden; eine weitere Arbeit — gemeinsam mit Professor F. Jentzsch — über die Totalreflexion im Ultrarot soll demnächst veröffentlicht werden. Mit einem neugebauten lichtstarken Gitterspektrometer sollte das Verhalten organischer Substanzen im Gebiet langer Wellen untersucht werden.

In Dahlem lebte Gerda Laski in einem Kreis junger Menschen, denen sie durch ihr intensives Verhältnis zu allen Gebieten moderner Kultur, durch ihre Vertrautheit mit den verschiedensten Zweigen der Physik und durch ihr außerordentliches psychologisches Verständnis Freundin und Vorbild war. Leider

1) Vgl. das Verzeichnis der Publikationen von Gerda Laski am Ende des Nachrufs.

standen die letzten Dahlemer Jahre schon unter dem Schatten ihres späteren schweren Leidens.

Ihr Ausscheiden aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut und der Übergang an die Physikalisch-Technische Reichsanstalt erfloß einer Einschränkung, die das Kaiser-Wilhelm-Institut in Räumen und Mitteln erfuhr. An der neuen Arbeitsstätte bei Geheimrat Paschen konnte sie 1928 noch ein neues Ultrarotlaboratorium einrichten, doch war es ihr nicht mehr möglich, darin zu arbeiten.

Neben den oben erwähnten Experimentaluntersuchungen hatte Gerda Laski Gelegenheit, auch über einige ihrer Arbeitsgebiete zusammenfassend zu berichten: Im Handbuch der Physik (Geiger-Scheel) sind Arbeiten über Thermoelektrizität und Ultrarotmethoden von ihr erschienen.

Ein Teil ihres Arbeitsprogrammes ist wohl angefangen, jedoch nicht mehr beendet worden: So Untersuchungen über die kondensierten Gase bei tiefen Temperaturen, für die bereits eine Apparatur ausgebildet war, Konstitutionsfragen im langwelligen Ultrarot, Untersuchungen über die Konstitution von Kristallen der V. M. Goldschmidtschen Systematik usw.

Alle, die Gerda Laski in ihrem Wirken kennengelernt haben, werden die Tragik empfinden, die darin liegt, daß ein so junger Mensch nur einen Teil seiner wissenschaftlichen Pläne verwirklichen konnte, und werden das Andenken ihrer Persönlichkeit immer hochhalten.

Literaturverzeichnis.

1) Größenbestimmung submikroskopischer Partikel aus optischen und mechanischen Effekten. Sitzungsber. Wien. Akad. Wiss. **126** (IIa), 601—648, 1917; Auszug in Ann. Phys. **53**, 1—26, 1917.

2) Anwendung der Grundempfindungstheorie zur Größenbestimmung submikroskopischer Partikel. Physik. Zeitschr. **19**, 369—373, 1918.

3) Ultrarote Eigenfrequenzen zweiatomiger Bohrscher Gasmoleküle und die spezifische Wärme bei hohen Temperaturen. Physik. Zeitschr. **20**, 269—274, 1919.

4) Über axenparallele Kernschwingungen in Bohrschen Molekülen. Physik. Zeitschr. **20**, 550—551, 1919.

5) Kritik der optischen Größenbestimmung submikroskopischer Partikel. Verh. D. Phys. Ges. (3) **1**, 89—91, 1920, Nr. 4.

6) Gemeinsam mit F. Zerner, Theorie der Radiometerwirkung. Zeitschr. f. Phys. **3**, 224—242, 1920; **6**, 411—414, 1921.

7) Die langwellige Strahlung der Quarz-Quecksilberlampe bei verschiedener Belastung. Zeitschr. f. Phys. **10**, 353—366, 1922.

8) Ultrarotforschung. Ergebn. Exakt. Naturw. **3**, 86—116, 1924.

9) Die Massenschwingungsspektren von $NaClO_3$ und $NaBrO_3$. Verh. D. Phys. Ges. (3), **5**, 54, 1924.

10) Die ultraroten Reflexionsspektren von $NaClO_3$ und $NaBrO_3$. Zeitschr. Krist. 607—614, 1927.

11) R. O. Herzog und G. Laski, Die Ultrarotabsorptionsspektren der Zellulose im Gebiet der Fluoritdispersion. Zeitschr. f. phys. Ch. **121**, 136—142, 1926.

12) Gemeinsam mit S. Tolksdorf, Eine einfache Absorptionsmethode im Ultrarot. Naturw. **14**, 488, 1926.

13) Spezielle Meßmethodik im Ultrarot. Handb. Phys. (Geiger-Scheel) **19**, 802—829, 1928.

14) Thermoelektrizität. Ebenda **13**, 183—228, 1928.

ORIGINALMITTEILUNGEN.

Messungen der Gefrierpunktserniedrigung von verdünnten wässerigen Lösungen, die Gemische zweier Elektrolyte sind.

Von Ragnvald Wesoe.

§ 1. Die Theorie von Debye[1]) sucht das anomale Verhalten der starken Elektrolyte zu erklären. Man setzt in dieser Theorie vollständige Dissoziation voraus und zieht die elektrischen Kräfte zwischen den Ionen in Betracht. Mehrere Messungen der Gefrierpunktserniedrigung sind von verschiedenen Forschern ausgeführt und haben die Theorie bestätigt.

Untersuchungen über das Verhalten von Gemischen zweier Elektrolyte in wässerigen Lösungen sind — meines Wissens — nicht ausgeführt. Ich habe deshalb im Jahre 1927 auf Anregung von Herrn Dr. O. E. Frivold in Oslo im Physikalischen Institut A der Universität einige Messungen der Gefrierpunktserniedrigung von verdünnten wässerigen Lösungen, die Gemische zweier Elektrolyte sind, ausgeführt.

Es war das Ziel der Untersuchungen zu konstatieren, ob die Debyesche Theorie das Verhalten der Gemische zweier Elektrolyte bei sehr verdünnten wässerigen Lösungen erklären konnte.

Theoretisches.

§ 2. Wir betrachten eine Lösung, in der

$$N_1,\ N_2,\ \ldots\ldots N_i,\ \ldots\ldots N_s$$

Ionen verschiedenster Art mit den Ladungen

$$z_1\varepsilon,\ z_2\varepsilon,\ \ldots\ldots z_i\varepsilon,\ \ldots\ldots z_s\varepsilon$$

vorhanden seien, so daß die ganzen Zahlen z_1, z_2, $\ldots\ldots z_i$, $\ldots z_s$ die Wertigkeiten messen und sowohl positiv wie negativ sein können, ε bedeutet die Ladung des elektrischen Elementarquantums. Neben den Gesamtzahlen N_i seien außerdem die Ionenzahlen pro cm³

$$n_1,\ n_2,\ \ldots\ldots n_i,\ \ldots\ldots\ldots n_s$$

eingeführt.

Nach der Theorie von Debye und Hückel[2]) findet man die Gefrierpunktserniedrigung Δ durch folgende Formel ausgedrückt

$$\frac{\Delta}{T_0}\cdot\frac{Q}{R\,T_0}=\sum_1^s c_i\left(1-\frac{\varepsilon^2\varkappa}{6DkT}\,z_i^2\,\sigma_i\right). \qquad (1)$$

Hier bedeutet:

Q die Schmelzwärme eines Mols des Lösungsmittels,
T_0 die Gefriertemperatur des reinen Lösungsmittels,
R die Gaskonstante,
ε die Ladung des elektrischen Elementarquantums,
D die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels,
k die Boltzmannsche Konstante,
T die Temperatur der Lösung,
c_i die Konzentration der Ionen $i$ter Art.

Also

$$c_i=\frac{N_i}{N_0+\sum_1^s N_i}=\frac{N_i}{N_0},$$

wo N_0 die Anzahl Moleküle des Lösungsmittels bedeutet, und als sehr groß gegen $\sum_1^s N_i$ betrachtet werden kann.

Die Größen $\varkappa$ und σ_i sind durch die folgenden Gleichungen gegeben

$$\varkappa^2=\frac{4\pi\varepsilon^2}{DkT}\sum_1^s n_i z_i^2 \qquad (2)$$

und

$$\sigma_i=1-\frac{3}{2}x_i+\frac{9}{5}x_i^2-2x_i^3+\ldots$$
$$=\sum_{r=0}^{r=s}3\,\frac{r+1}{r+3}(-x_i)^r, \qquad (3)$$

worin

$$x_i=\varkappa a_i.$$

a_i ist der Durchmesser des Ions $i$ter Art.

Die klassische Formel der Gefrierpunktserniedrigung lautet

$$\frac{\Delta}{T_0}\cdot\frac{Q}{R\,T_0}=\sum_1^s c_i. \qquad (4)$$

Nennt man Δ_k die nach der klassischen Theorie berechnete Gefrierpunktserniedrigung, so ist

$$\frac{\Delta}{\Delta_k}=f_0$$

oder

$$1-f_0=\frac{\Delta_k-\Delta}{\Delta_k}, \qquad (5)$$

wo f_0 der osmotische Koeffizient ist.

Aus (1), (4) und (5) finden wir dann

$$1-f_0=1-\frac{\Delta\cdot Q}{R\,T_0^2\sum c_i}=\frac{\varepsilon^2\varkappa}{6DkT}\,\frac{\sum c_i z_i^2\sigma_i}{\sum c_i}. \qquad (6)$$

§ 3. Wir betrachten danach eine wässerige Lösung zweier Elektrolyte deren Mischungsverhältnis p sei. c ist die Konzentration des Ersten

1) P. Debye und E. Hückel, Zur Theorie der Elektrolyte I, II, Physik. Zeitschr. **24**, 185 und 305, 1923. Ferner P. Debye, ibid. **25**, 97, 1924.
2) Physik. Zeitschr. **24**, 185, 1923.

und $p \cdot c$ die des Zweiten. Weiter nehmen wir an, das Molekül des Ersten zerfalle in $\nu_1 \ldots \nu_i \ldots$ Ionen und das des Zweiten in $\nu_1 \ldots \nu_j \ldots$ Ionen. Außerdem betrachten wir alle Funktionen σ als gleich groß. Die Gleichung (6) lautet dann

$$1 - f_0 = 1 - \frac{A \cdot Q}{R T_0^2 c (\Sigma \nu_i + p \Sigma \nu_j)} = \frac{\varepsilon^2 \varkappa}{6 D k T} \frac{\Sigma \nu_i z_i^2 + p \Sigma \nu_j z_j^2}{\Sigma \nu_i + p \Sigma \nu_j} \sigma , \quad (7)$$

und die Gleichung (2)

$$\varkappa^2 = \frac{4 \pi \varepsilon^2 n}{D k T} \left(\Sigma \nu_i z_i^2 + p \Sigma \nu_j z_j^2 \right) , \quad (8)$$

indem wir bemerken, daß

$$n_i = \nu_i n .$$

Wir führen die Volumenkonzentrationen in die Gleichung (8) und den Wert für $\varkappa$ in die Gleichung (7) ein und finden dann

$$1 - f_0 = 1 - \frac{A \cdot Q}{R T_0^2 c (\Sigma \nu_i + p \Sigma \nu_j)} = \frac{\varepsilon^3}{3 D k T} \sqrt{\frac{\pi}{D k T}} \left(\frac{\Sigma \nu_i z_i^2 + p \Sigma \nu_j z_j^2}{\Sigma \nu_i + p \Sigma \nu_j} \right)^{3/2} \sqrt{n (\Sigma \nu_i + p \Sigma \nu_j)} \sigma . \quad (9)$$

In die Gleichungen (8) und (9) setzen wir die folgenden Zahlenwerte ein:

$Q = 80 \cdot 18$ Kal.

$R = 1{,}987$ Kal.

$T_0 = 273^0 = T$

$\varepsilon = 4{,}774 \cdot 10^{-10}$ e. s. E.

$k = 1{,}346 \cdot 10^{-16}$, erg.

$D = 88{,}23$ [1]).

Außerdem erinnern wir, daß

$$n = 6{,}062 \cdot 10^{20} \gamma ,$$

wo γ die Konzentration in Mol pro Liter ausdrückt, und weiter ist für eine wässerige Lösung

$$c = \frac{18 \gamma}{1000} .$$

Wir finden dann:

$$1 - f_0 = 1 - \frac{A}{1{,}855 \gamma (\Sigma \nu_i + p \Sigma \nu_j)} = 0{,}270 \omega \sqrt{\gamma (\Sigma \nu_i + p \Sigma \nu_j)} \sigma , \quad (10)$$

wo

$$\omega = \left(\frac{\Sigma \nu_i z_i^2 + p \Sigma \nu_j z_j^2}{\Sigma \nu_i + p \Sigma \nu_j} \right)^{3/2} \quad (11)$$

als Wertigkeitsfaktor bezeichnet werden soll, und

$$\varkappa = 0{,}231 \cdot 10^8 \sqrt{\gamma \left(\Sigma \nu_i z_i^2 + p \Sigma \nu_j z_j^2 \right)} \quad (12)$$

unsere reziproke charakteristische Länge ist.

Weiterhin ist

$$\sigma = \sum_{r=0}^{r=s} 3 \frac{r+1}{r+3} (-x)^r \quad (13)$$

und

$$x = \varkappa \cdot a , \quad (14)$$

worin a die mittlere Länge des Ionendurchmessers bezeichnet.

[1]) Der Wert von Drude gefunden. Siehe Wied. Ann. 59, 61, 1896.

Experimentelle Prüfung.

§ 4. Die Gleichung (10) wurde verwendet um die Theorie von Debye und Hückel zu prüfen. Die vier Salze K_2SO_4, $MgSO_4$, KNO_3 und $Ca(NO_3)_2$ wurden benutzt, erstens als Gemische von zwei Salzen im molaren Mischungsverhältnisse 1:1 und zweitens K_2SO_4 und KNO_3 im molaren Mischungsverhältnisse 1:1/4, 1:1/2, 1:2 und 1:4.

In Tabelle I sind für die verschiedenen Kombinationen gegeben: Die zwei Salze, das Mischungsverhältnis p, der Wertigkeitsfaktor ω und der Wert von $0{,}270\,\omega$.

Tabelle I.

Salze	p	ω	$0{,}270\,\omega$
K_2SO_4, $MgSO_4$	1	$14/25 \sqrt{70}$	1,265
K_2SO_4, $Ca(NO_3)_2$	1	$2 \sqrt{2}$	0,764
$MgSO_4$, $Ca(NO_3)_2$	1	$14/25 \sqrt{70}$	1,265
$MgSO_4$, KNO_3	1	$5/4 \sqrt{10}$	1,067
KNO_3, $Ca(NO_3)_2$	1	$16/25 \sqrt{10}$	0,546
K_2SO_4, KNO_3	1	$16/25 \sqrt{10}$	0,546
„ „	1/4	$13/49 \sqrt{91}$	0,683
„ „	1/2	$7/8 \sqrt{7}$	0,625
„ „	2	$10/49 \sqrt{70}$	0,461
„ „	4	$14/121 \sqrt{154}$	0,388

Beschreibung der Apparatur.

§ 5. Die Apparatur bestand aus folgenden Teilen:

1. Kalorimeter,
2. Thermoelement,
3. Potentiometer mit zugehörigem Galvanometer,
4. Elektrolytengefäß im Thermostat, samt Wheatstonescher Drahtbrücke, Widerständen, Summer und Telephon.

1. Das Kalorimeter ist schematisch in Fig. 1 gezeigt. A und B sind zwei Dewargefäße mit Ebonitdeckeln verschlossen. C ist der Kalori-

meterdeckel, durch welchen die Rührer *a* und *b* gehen. Sie sind durch die Ebonitdeckel geführt. *T* ist das Thermoelement, und *t* die Zuführungsleitungen. Der Kalorimeterdeckel und der Raum um den Dewargefäßen waren mit feingehacktem Eis gefüllt. Der Raum *D* war mit Kork gefüllt. Die Rührer wurden durch einen elektrischen Motor getrieben.

2. Das Thermoelement war ein Konstantan-Kupfer-Element. Der Durchmesser des Konstantandrahtes war 0,25 mm und der des Kupfer-

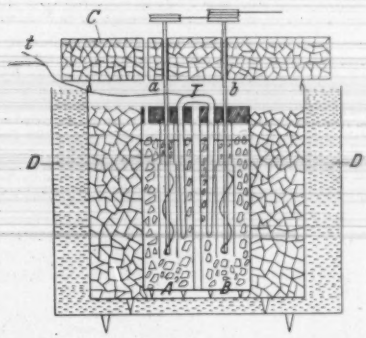

Fig. 1.

drahtes 0,20 mm. Der Konstantandraht wurde in der Weise, die White[1]) angegeben hat, untersucht, und die nicht homogenen Teile wurden entfernt. Im wesentlichsten folgte ich dem Verfahren Whites.

Ich teilte die Drähte in Teile von 50 cm Länge (50 jeder Art). Die Drahtteile wurden zusammengelötet, nachdem die Seidenisolation 1 cm an jedem Ende entfernt war und die Enden mit Schmirgel abgeputzt waren. Dann wurde der Widerstand im Element gemessen und gleich etwa 250 Ohm gefunden. Die Lötstellen wurden danach isoliert, und die Isolation war wie von White angegeben, zubereitet worden.

Schwefelkohlenstoff, Benzol und Gummi wurden zusammen gemischt, so daß die Mischung passend dick wurde. So tauchte ich jede Lötstelle in diese Mischung, und nachdem die Isolation getrocknet war, wurde sie mit einer Lösung von Schwefeldichlorid und Schwefelkohlenstoff (1:40) vulkanisiert. Das Thermoelement wurde dann in einem elektrischen Ofen in mehreren Stunden bis 50° C aufgewärmt.

1) Walter P. White, Thermoelements of Precision, especially for Calorimetry. The Journal of the Am. Chem. Soc. Vol. XXXVI, **11**, (1914).

Das Thermoelement wurde so in zwei dünnwandigen Jenaer Glasröhren eingeschlossen. Die Röhren waren am einen Ende zusammengeschmolzen und mit geschmolzenem Paraffin gefüllt. Die Zuleitungsdrähte wurden herausgeführt, und der Raum zwischen den Glasröhren wurde mit Isolationsband umgewickelt.

Während der ganzen Arbeit wurde der Widerstand des Thermoelements stets gemessen, und ich fand, daß er sich konstant hielt.

3. Ein White Double-Potentiometer[1]) wurde angewendet um die Thermokräfte zu messen. Es war ein Instrument vom Meßbereich 100 000 Mikrovolt mit zugehörigem Galvanometer.

4. Das Elektrolytengefäß hatte große Elektrodenfläche um die Widerstandskapazität zu vermindern. Platinmohr wurde elektrolytisch auf die Elektroden nach der Vorschrift von Lummer und Kurlbaum[2]) niedergeschlagen. Danach spülte ich das Gefäß mit lauem Wasser und entfernte die letzten Reste des Elektrolyten dadurch, daß ich einen elektrischen Strom durch leitendes Wasser im Gefäße führte.

Anordnung.

§ 6. Die Messungen des Leitvermögens wurden mit einer Wheatstoneschen Brücke in Verbindung mit Summer und Telephon ausgeführt. Das Elektrolytengefäß wurde in einem Thermostat angebracht, der mit Hilfe eines Toluol-Quecksilber-Regulators auf einer Temperatur von $18^{0},00 \pm 0^{0},02$ C gehalten wurde.

Die Zuführungsleitungen des Thermoelements wurden zum Potentiometer gekoppelt, und das Galvanometer wurde mit dem Potentiometer verbunden. Das Potentiometer und das Galvanometer wurden wie von White[3]) angegeben, gegen Kriechströme geschützt.

Die Justierung der Apparatur.

§ 7. 1. Das Potentiometer. Erstens justierte ich das Potentiometer nach der Anweisung die im Bulletin gegeben ist. Die zwei niedrigsten Dekaden wurden als richtig angenommen, und für die zwei größten fand ich die in Tabelle II gegebenen Korrektionen. Sie sind die Mittelwerte dreier Messungen.

1) The White Potentiometer. Bull. **726**, 1919. Leeds & Northrup Company.

2) Kohlrausch und Holborn, Elektrolyte, S. 9.

3) The Journal of the Am. Chem. Soc. Vol. XXXVI, 1856, 1868, 2011 (1914).

Tabelle II.

Einstellung	1. Dekade	2. Dekade
1.	+ 2,2 Mikrovolt	
2.	+ 5,8 „	
3.	+ 8,9 „	
4.	+11,5 „	
5.	+14,0 „	0,0 Mikrovolt
6.	+16,4 „	
7.	+17,9 „	
8.	+20,4 „	
9.	+24,8 „	

Die absoluten Werte habe ich nicht bestimmt, nur die relativen, da es nicht nötig war, mit absoluten Werten zu operieren. Die Ablesungen habe ich doch Mikrovolt genannt.

2. Das Thermoelement. Als Fundamentalpunkte benutzte ich die Temperaturen des schmelzenden Quecksilbers, des schmelzenden Eises und den Umwandlungspunkt von Natriumsulfat[1]). Die Mittelwerte vor und nach dem experimentellen Teil wurden:

E. m. K. pro Element.

	Eis — Eis	Hg — Eis	Na_2SO_4-Eis
Temp. °K	273,1	234,2	305,5
E. m. K.	0,00	1385,76	— 1233,58

Aus diesen Werten berechnete ich die Konstanten in der Gleichung von Eastman-Rodebusch: $E = E_0 + aT^n$. Die Werte pro Element wurden: $E_0 = 6700{,}3$, $a = -1{,}4202$ und $n = 1{,}5079$. Hieraus berechnete ich für das ganze Element $\left(\frac{dE}{dT}\right)_{273°,1} = -1849{,}7$ Mikrovolt und $\left(\frac{d^2E}{dT^2}\right)_{273°,1} = -3{,}44$ Mikrovolt. Ich fand dann durch die Taylorsche Reihenentwicklung die Gefrierpunktserniedrigung Δ gleich

$$\Delta = \frac{dE}{1849{,}7} + \frac{dE^2}{3679{,}4 \cdot 10^6}, \qquad (15)$$

m. a. W. die Gefrierpunktserniedrigung berechnete ich auf folgende Weise: Die gemessene elektromotorische Kraft dividiert durch 1849,7 vermehrt um eine Korrektion entsprechend das Glied $\frac{d^2E}{dT^2}$. Die Korrektion ist in Tabelle III gegeben.

3. Die Wheatstonesche Brücke. Weiterhin wurde der Draht in der Wheatstoneschen Brücke kalibriert, und die Messungen zeigten, daß man die Ablesungen auf der Brücke nicht zu korrigieren brauchte.

1) Siehe F. Henning, Temperaturmessung. S. 232.

Tabelle III.

dE	$\frac{dE}{3679{,}4 \cdot 10^6}$	dE	$\frac{dE}{3679{,}4 \cdot 10^6}$
0	0°,000000	250	0°,000017
50	0 ,000001	275	0 ,000021
100	0 ,000003	300	0 ,000024
125	0 ,000004	325	0 ,000027
150	0 ,000005	350	0 ,000033
175	0 ,000008	375	0 ,000038
200	0 ,000011	400	0 ,000043
225	0 ,000014		

4. Das Elektrolytengefäß. Um die Widerstandskapazität zu finden, maß ich den Widerstand in einer gesättigten Gipslösung von der Temperatur 18° C. Das Leitvermögen dieser Lösung ist nach Kohlrausch $\varkappa' = 0{,}001880$, dazu addiert sich das Leitvermögen des benutzten Wassers $\varkappa'' = 0{,}000002$, so daß das gesamte Leitvermögen $\varkappa = 0{,}001882$ war. Ich machte vier Messungen und fand die Widerstandskapazität $C = 0{,}13506$.

Verfahren bei den Messungen.

§ 8. Die Salze wurden als sehr gereinigte Stoffe gekauft und 2—3 mal umkristallisiert. Die zwei Salze $MgSO_4$ und $Ca(NO_3)_2$ die mit Kristallwasser auskristallisieren, wurden von ihrem Kristallwasser durch Erhitzen bis bzw. 250° und 200° befreit, bis das Gewicht sich konstant hielt. Weiter wurden die zwei anderen Salze $K_2SO_4 + KNO_3$ über schwacher Wärme getrocknet und alle Salze im Exsiccator aufbewahrt. So bekam ich reine, trockene Stoffe, aus welchen ich meine Lösungen herstellen konnte. Den angewandten Kolben von 500 cm³ hatte ich justiert und die Korrektion gleich — 0,02 cm³ gefunden, also ohne Bedeutung.

Danach bereitete ich die Lösungen und benutzte folgende Werte für die Molekulargewichte[1]).

Tabelle IV.

Salze	Molekulargewicht
K_2SO_4	174,27
$MgSO_4$	120,39
KNO_3	101,11
$Ca(NO_3)_2$	164,09

Dann bestimmte ich das Leitvermögen der Lösungen als Funktion der Konzentration. Die Konzentration ist für die sechs ersten Lösungen γ Mol jedes Salzes pro Liter Lösung. Für die

1) Landolt-Börnstein, Physikalisch-Chemische Tabellen, 1923, S. 1.

vier letzten ist die Konzentration zu K_2SO_4 referiert. Die Kurven wurden gezeichnet und dienten später zur Bestimmung der Konzentration.

Die Gefrierpunktsmessungen wurden auf folgende Weise ausgeführt: Von den Dewargefäßen füllte ich in das eine destilliertes Wasser und Eis (im destillierten Wasser gespült) und in das andere destilliertes Wasser, Eis und Lösung. Um die Dewargefäße war Eis und ebenso im Deckel. Die Rührer wurden zum Rotieren gebracht und nach einiger Zeit war Temperaturgleichgewicht eingetreten. Ich konnte dann mit dem Thermoelement und dem Potentiometer die Thermokraft messen und aus der Gleichung (15) die Gefrierpunktserniedrigung berechnen.

Es zeigte sich dann, daß die Ablesung am Potentiometer mit der Anzahl von Umdrehungen der Rührer variierte, und ich fand das Maximum der Thermokraft, wenn die Rührer ungefähr 50 Umdrehungen in der Minute machten. Diese Geschwindigkeit verwandte ich später. Wenn Gleichgewicht eingetreten war, maß ich die Thermokraft jede fünfte Minute sechsmal. Das Kalorimeter zeigte sich sehr gut, das Gleichgewicht hielt sich wenigstens $^1/_2$ Stunde. Nachdem dies gemacht war, nahm ich mit einer Pipette (Gummischlauchverbindung mit Quetschhahn) eine Probe aus dem Dewargefäße, bestimmte das Leitvermögen der Lösung und las die Konzentration aus der zugeordneten Kurve ab. In das Dewargefäß, aus dem ich die Probe genommen hatte, füllte ich destilliertes, abgekühltes Wasser und machte eine neue Messung, nachdem Gleichgewicht eingetreten war. In dieser Weise wurde die Konzentration der Lösung kleiner und kleiner.

Die Resultate.

§ 9. In den folgenden Tabellen sind gegeben: Die Konzentration γ, die Quadratwurzel aus der Ionenkonzentration $\sqrt{\gamma(\Sigma v_i + \rho \Sigma v_j)}$, die Thermokraft dE in Mikrovolt, die Gefrierpunktserniedrigung Δ, die beobachteten Werte $1 - f_0 = 1 - \frac{\Delta}{1{,}855\gamma(\Sigma v_i + \rho \Sigma v_j)}$, die aus der Theorie berechneten Werte $1 - f_0 = 0{,}270\ \omega \sqrt{\gamma(\Sigma v_i + \rho \Sigma v_j)}$ und die Differenz zwischen $(1 - f_0)_{\text{beob.}}$ und $(1 - f_0)_{\text{berech.}}$. Über jeder Tabelle sind das Mischungsverhältnis ρ und der mittlere Ionendurchmesser a angegeben.

Um den Wert von a zu bestimmen, setzte ich die Werte von $(1 - f_0)_{\text{beob.}}$ und $(1 - f_0)_{\text{berech.}}$ bei größter Konzentration gleich. Ich berechnete so den Wert von σ, fand den Wert von x aus der Tabelle, die in der Arbeit von Debye und Hückel gegeben ist und bestimmte endlich den Wert von a aus den Gleichungen (12) und (14). Mit diesem so gefundenen Werte von a berechnete ich mit Hilfe von den Gleichungen (10), (12) und (14) und der eben erwähnten Tabelle die Werte von $(1 - f_0)_{\text{berech.}}$

Tabelle V.

$K_2SO_4 + MgSO_4$ ($\rho = 1$) $\quad a = 2{,}12 \cdot 10^{-8}$ cm.

γ	$\sqrt{\gamma(\Sigma v_i + \rho \Sigma v_j)}$	dE	Δ	$(1 - f_0)_{\text{beob.}}$	$(1 - f_0)_{\text{berech.}}$	Diff.
0,01158	0,2406	152,43	0^0,08241	0,233	0,233	—
0,00700	0,1872	97,48	0 ,05270	0,188	0,190	− 0,002
0,00496	0,1574	70,93	0 ,03835	0,166	0,165	+ 0,001
0,00265	0,1152	39,93	0 ,02159	0,122	0,125	− 0,003
0,00104	0,0720	16,23	0 ,00877	0,091	0,083	+ 0,008

Tabelle VI.

$K_2SO_4 + Ca(NO_3)_2$ ($\rho = 1$) $\quad a = 1{,}47 \cdot 10^{-8}$ cm.

γ	$\sqrt{\gamma(\Sigma v_i + \rho \Sigma v_j)}$	dE	Δ	$(1 - f_0)_{\text{beob.}}$	$(1 - f_0)_{\text{berech.}}$	Diff.
0,00825	0,2225	145,37	0^0,07860	0,144	0,144	—
0,00686	0,2029	122,83	0 ,06641	0,130	0,132	− 0,002
0,00490	0,1715	88,77	0 ,04799	0,120	0,115	+ 0,005
0,00264	0,1259	49,47	0 ,02675	0,090	0,088	+ 0,002
0,00194	0,1073	36,75	0 ,01987	0,070	0,076	− 0,006
0,00090	0,0735	17,43	0 ,00942	0,060	0,053	+ 0,007

Tabelle VII.

$KNO_3 + Ca(NO_3)_2$ $(p = 1)$ $a = 1{,}90 \cdot 10^{-8}$ cm.

γ	$\sqrt{\gamma(\Sigma \nu_i + p\Sigma \nu_j)}$	dE	Δ	$(1 - f_0)$beob.	$(1 - f_0)$berech.	Diff.
0,01180	0,2429	180,33	0°,09750	0,109	0,109	—
0,01018	0,2256	157,32	0 ,08506	0,099	0,102	− 0,003
0,00754	0,1942	117,65	0 ,06361	0,090	0,090	0,000
0,00528	0,1625	83,30	0 ,04504	0,080	0,077	+ 0,003
0,00300	0,1225	48,62	0 ,02629	0,055	0,060	− 0,005
0,00106	0,0728	17,65	0 ,00954	0,030	0,038	− 0,008

Tabelle VIII.

$MgSO_4 + Ca(NO_3)_2$ $(p = 1)$ $a = 2{,}10 \cdot 10^{-8}$ cm.

γ	$\sqrt{\gamma(\Sigma \nu_i + p\Sigma \nu_j)}$	dE	Δ	$(1 - f_0)$beob.	$(1 - f_0)$berech.	Diff.
0,00812	0,2015	111,15	0°,06009	0,202	0,202	—
0,00724	0,1903	99,93	0 ,05403	0,195	0,193	+ 0,002
0,00340	0,1304	50,13	0 ,02710	0,141	0,140	+ 0,001
0,00306	0,1237	45,67	0 ,02469	0,130	0,134	− 0,004
0,00217	0,1042	32,75	0 ,01771	0,120	0,116	+ 0,004
0,00097	0,0696	15,10	0 ,00816	0,093	0,081	+ 0,012

Tabelle IX.

$MgSO_4 + KNO_3$ $(p = 1)$ $a = 2{,}61 \cdot 10^{-8}$ cm.

γ	$\sqrt{\gamma(\Sigma \nu_i + p\Sigma \nu_j)}$	dE	Δ	$(1 - f_0)$beob.	$(1 - f_0)$berech.	Diff.
0,01190	0,2182	134,72	0°,07284	0,175	0,175	—
0,00965	0,1965	111,21	0 ,06013	0,160	0,162	− 0,002
0,00775	0,1761	90,40	0 ,04888	0,150	0,149	+ 0,001
0,00563	0,1501	67,60	0 ,03655	0,125	0,130	− 0,005
0,00370	0,1217	45,17	0 ,02442	0,110	0,109	+ 0,001
0,00324	0,1138	39,80	0 ,02152	0,105	0,103	+ 0,002
0,00098	0,0626	12,50	0 ,00676	0,070	0,061	+ 0,009

Tabelle X.

$K_2SO_4 + KNO_3$ $(p = 1)$ $a = 1{,}80 \cdot 10^{-8}$ cm.

γ	$\sqrt{\gamma(\Sigma \nu_i + p\Sigma \nu_j)}$	dE	Δ	$(1 - f_0)$beob.	$(1 - f_0)$berech.	Diff.
0,01104	0,2350	169,47	0°,09163	0,105	0,105	—
0,00804	0,2005	125,50	0 ,06785	0,090	0,093	− 0,003
0,00660	0,1817	103,60	0 ,05601	0,085	0,086	− 0,001
0,00346	0,1315	55,17	0 ,02983	0,070	0,065	+ 0,005
0,00238	0,1091	38,85	0 ,02100	0,048	0,055	− 0,007
0,00110	0,0742	18,02	0 ,00974	0,045	0,038	+ 0,007

Tabelle XI.

$K_2SO_4 + KNO_3$ $(p = 1/4)$ $a = 1{,}62 \cdot 10^{-8}$ cm.

γ	$\sqrt{\gamma(\Sigma \nu_i + p\Sigma \nu_j)}$	dE	Δ	$(1 - f_0)$beob.	$(1 - f_0)$berech.	Diff.
0,01092	0,1955	116,20	0°,06283	0,114	0,114	—
0,00715	0,1583	77,70	0 ,04201	0,095	0,096	− 0,001
0,00502	0,1326	55,17	0 ,02983	0,085	0,082	+ 0,003
0,00312	0,1046	35,13	0 ,01899	0,063	0,066	− 0,003
0,00116	0,0638	13,23	0 ,00715	0,050	0,042	+ 0,008

Tabelle XII.

$K_2SO_4 + KNO_3$ $(p = 1/2)$ $a = 1{,}70 \cdot 10^{-8}$ cm.

γ	$\sqrt{\gamma(\Sigma\nu_i + p\Sigma\nu_j)}$	dE	Δ	$(1-f_0)$beob.	$(1-f_0)$berech.	Diff.
0,01154	0,2148	140,47	0°,07595	0,113	0,113	—
0,00685	0,1656	85,57	0 ,04626	0,090	0,091	− 0,001
0,00530	0,1456	66,58	0 ,03600	0,085	0,081	+ 0,004
0,00350	0,1184	45,07	0 ,02437	0,062	0,067	− 0,005
0,00125	0,0708	16,30	0 ,00881	0,051	0,042	+ 0,009

Tabelle XIII.

$K_2SO_4 + KNO_3$ $(p = 2)$ $a = 2{,}16 \cdot 10^{-8}$ cm.

γ	$\sqrt{\gamma(\Sigma\nu_i + p\Sigma\nu_j)}$	dE	Δ	$(1-f_0)$beob.	$(1-f_0)$berech.	Diff.
0,01040	0,2699	225,03	0°,12167	0,099	0,099	—
0,00735	0,2267	161,53	0 ,08733	0,085	0,086	− 0,001
0,00602	0,2053	133,60	0 ,07223	0,076	0,079	− 0,003
0,00320	0,1497	71,85	0 ,03885	0,065	0,060	+ 0,005
0,00120	0,0915	27,52	0 ,01488	0,045	0,039	+ 0,006

Tabelle XIV.

$K_2SO_4 + KNO_3$ $(p = 4)$ $a = 2{,}57 \cdot 10^{-8}$ cm.

γ	$\sqrt{\gamma(\Sigma\nu_i + p\Sigma\nu_j)}$	dE	Δ	$(1-f_0)$beob.	$(1-f_0)$berech.	Diff.
0,01120	0,3509	380,87	0°,20595	0,099	0,099	—
0,00845	0,3048	290,13	0 ,15690	0,090	0,089	+ 0,001
0,00586	0,2540	203,00	0 ,10976	0,082	0,078	+ 0,004
0,00424	0,2159	149,73	0 ,08096	0,064	0,068	− 0,004
0,00136	0,1224	48,77	0 ,02637	0,050	0,042	+ 0,008

Diskussion der Meßresultate.

§ 10. In Fig. 2, 3 und 4 sind die experimentell bestimmten Werte von $1-f_0$ in ihrer Abhängigkeit von der Quadratwurzel aus der Ionenkonzentration $\sqrt{\gamma(\Sigma\nu_i + p\Sigma\nu_j)}$ eingetragen. Die Kurven (in Fig. 2 und 3) zeigen die nach der Theorie berechneten Werte, und die Geraden das Grenzgesetz für große Verdünnung.

In Fig. 2 und 3 sind die Resultate für das Mischungsverhältnis $p = 1$ dargestellt, und Fig. 4 zeigt die Resultate für Gemische von K_2SO_4 und KNO_3 im Mischungsverhältnisse $p = 1/4$, $1/2$, 1, 2 und 4.

Aus der graphischen Darstellung geht hervor,

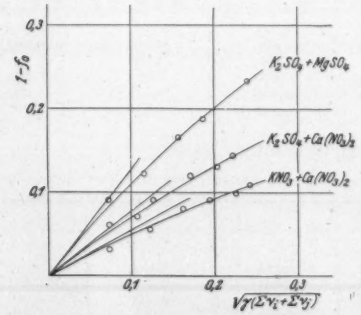

Fig. 2.

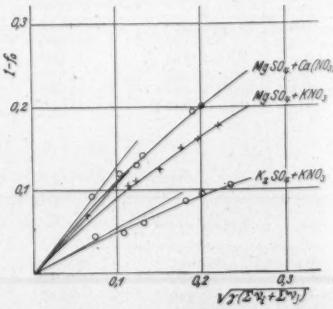

Fig. 3.

daß die berechneten Kurven sich den Beobachtungen anpassen. Eine Tendenz, die Gerade für äußerste Verdünnung zu schneiden, zeigen die experimentellen Kurven, wie auch von anderen Forschern für mehrwertige Salze gefunden.

Die Bestimmung des Ionendurchmessers ist recht unsicher, und dieser spielt eine sehr kleine

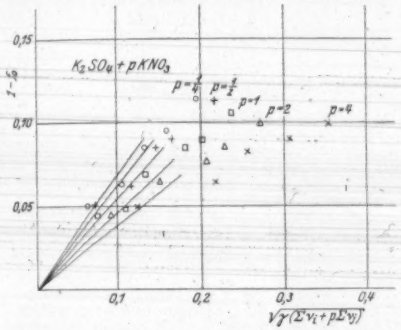

Fig. 4.

Rolle für den Wert der Funktion σ. Die Werte von a geben nur die Größenordnung und dürfen nicht als wirkliche Werte der Durchmesser betrachtet werden.

Zusammenfassung.

§ 11. 1. Die Theorie der starken Elektrolyte von Debye wurde verwandt um den osmotischen Koeffizienten für Gemische zweier Salze zu entwickeln, welcher sich auf die Abweichungen der Gefrierpunktserniedrigung vom klassischen Werte bezieht.

2. Es wurden Gefrierpunktserniedrigungen von zehn wässerigen Lösungen bei kleinen Konzentrationen gemessen, um den experimentell bestimmten und den nach der Theorie berechneten osmotischen Koeffizienten in der Abhängigkeit von der Ionenkonzentration zu vergleichen.

3. Die Meßresultate stehen, wenn man verdünnte Lösungen in Betracht zieht, mit der Theorie im Einklang.

Der experimentelle Teil wurde während des Jahres 1927 im Physikalischen Institut A der Universität in Oslo ausgeführt.

Für das hilfreiche Interesse, welches Herr Prof. S. Saeland und Herr Dr. O. E. Frivold dieser Arbeit erwiesen haben, möchte ich ihnen meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Oslo, Physikalisches Institut A, 28. Febr. 1929.

(Eingegangen 18. März 1929.)

Tellur-Thermoelemente.

Von B. Lange und W. Heller.

(Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie und dem Kaiser Wilhelm-Institut für Silikatforschung in Berlin-Dahlem.)

Da die Thermokraft der meisten Metalle verhältnismäßig gering ist, lassen sich genauere thermoelektrische Temperaturmessungen nur unter Benutzung von Spiegelgalvanometern ausführen. Deren Anwendung ist jedoch in vielen Fällen wegen ihres größeren Platzbedarfs und insbesondere in Anbetracht ihrer Empfindlichkeit gegen Erschütterungen ausgeschlossen. Die besten der gebräuchlichen Zeigergalvanometer besitzen eine Spannungsempfindlichkeit von etwa $1 \cdot 10^{-4}$ Volt. Bei einer thermoelektrischen Temperaturmessung mit Hilfe des viel angewandten Kupferkonstantanthermoelements, das bekanntlich eine elektromotorische Kraft von 40 Mikrovolt besitzt, läßt sich — bei Verwendung von zwei Lötstellen — mit derartigen Meßinstrumenten jedoch nur eine Genauigkeit von etwa 1^0 erreichen. Es fehlte nicht an Versuchen mit Hilfe von Antimon, Wismut, Tellur und andern Stoffen, die sich durch bedeutend höhere Thermokräfte auszeichnen, brauchbare Elemente herzustellen. Jedoch führten diese Versuche nicht zu dem gewünschten Erfolg. Entweder erwiesen sich die Elemente in ihrer Thermokraft als veränderlich, oder man mußte ihnen eine in der Laboratoriumspraxis unbequeme Form geben, was insbesondere bei der Verwendung leicht zerbrechlicher Metalle schwer zu umgehen war. Im folgenden sollen Tellur-Thermoelemente von praktisch anwendbarer Ausführung beschrieben werden, die bei geeigneter Herstellung und Verwendung eine genügend konstante Thermospannung von rund $400 \cdot 10^{-6}$ Volt pro Grad besitzen, die demnach bei Benutzung der obenerwähnten Nadelgalvanometer eine Temperaturbestimmung auf $^1/_{10}{}^0$ genau ermöglichen.

Nach den eingehenden thermoelektrischen Untersuchungen von Haken[1]) hat man es bei gewöhnlichem Tellur meist mit einem Gemisch von Tellur-α, einer bei tiefen Temperaturen stabilen Modifikation und Tellur-β, das sich bei höheren Temperaturen (über 354^0) bildet, zu tun. Leitfähigkeitsmessungen verschiedener Autoren[2]), insbesondere die von Cohen und Kröner[3]), machten das Bestehen eines „dynamischen Gleich-

1) W. Haken, Ann. d. Phys. **32**, 291, 1910.
2) Matthiesen und Bose, Pogg. Ann. **115**, 253, 1862; F. Exner, Pogg. Ann. **158**, 625, 1876. B. Beckman, Ann. d. Phys. **46**, 931, 1915.
3) E. Cohen u. I. F. Kröner, Zeitschr. f. phys. Chem. **82**, 587, 1913.

gewichtes" mit starker Abnahme der Umwandlungsgeschwindigkeit mit sinkender Temperatur wahrscheinlich. Haken fand beim Abschrecken geschmolzenen Tellurs Thermokräfte bis zu $530 \cdot 10^{-6}$ Volt (Tellur-β wiegt vor), während langsamere Abkühlung erheblich geringere Werte ergab (Tellur-α), in einem Fall nur 152 Mikrovolt pro Grad. Bei den im folgenden beschriebenen Tellur-Thermoelementen wurde das geschmolzene Metall rasch abgekühlt, um im Kristallgemisch vorwiegend Te-β mit seiner hohen Thermokraft zu erhalten. Ein plötzliches Abschrecken wurde jedoch vermieden, um aus weiter unten zu erörternden Gründen nicht zu hohe Thermokräfte zu erhalten.

1. Verlauf der Thermokraft *Te-Cu* bei höheren Temperaturen.

Es war bisher noch nichts über den Verlauf der Thermokraft von Tellur innerhalb eines großen Temperaturbereichs, insbesondere über den bei höheren Temperaturen, bekannt. Da eine praktische Verwertbarkeit aber einen konstanten, möglichst linearen Anstieg der Thermospannung mit der Temperatur voraussetzt, wurde diese bis nahe zum Schmelzpunkt des Tellurs (452°) verfolgt. Die Messungen wurden mit der in Fig. 1

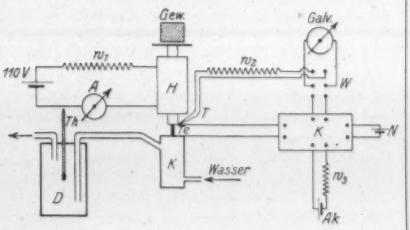

Fig. 1. Anordnung für die Bestimmung der Thermokraft von Tellur.

schematisch dargestellten Anordnung an einem Tellurstab von 5 mm Durchmesser und 3 cm Länge, wie er von der Firma Merck bezogen wurde, ausgeführt.

Der Tellurstab befand sich zwischen zwei Kupferzylindern, von denen der eine von dem elektrischen Heizkörper H umgeben war. Der zweite, hohle Zylinder K wurde von temperaturkonstantem Wasser durchflossen, dessen Temperatur im Durchflußgefäß D an dem Thermometer Th abzulesen war. Die Temperatur des oberen Kupferzylinders wurde thermoelektrisch mit einem Konstantan-Silberelement gemessen, das dicht neben dem Tellur-Kupferkontakt durch eine Schraube an den Zylinder angepreßt war. Zur Vermeidung von Übergangswiderständen wurde der obere Kupferzylinder durch das Gewicht *Gew* an den Tellurstab angedrückt. Für die Messungen wurde durch den Widerstand w_1 der Heizstrom, dessen Stärke am Amperemeter A abgelesen werden konnte, eingestellt, und die Thermospannung Tellur-Kupfer mit einem Wolffschen Kompensator K und Spiegelgalvanometer *Galv* bestimmt. Nach sofortigem Umschalten mit der Wippe W erfolgte die Messung der Temperatur an der oberen Kontaktstelle mit Hilfe des obenerwähnten Konstantan-Ag-Elementes und des Galvanometers, unter Vorschalten des Widerstandes w_2. Unmittelbar vor der Messung wurde die Spannung des Akkumulators Ak durch den Vor-

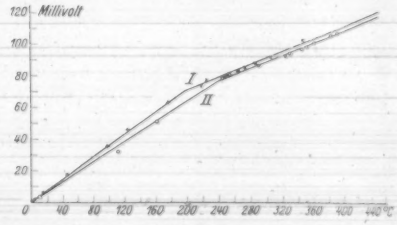

Fig. 2.

widerstand w_3 so gegen ein Weston-Normalelement abgeglichen, daß jeder Kurbelkontakt einer ganzen Einheit der betreffenden Dezimale entsprach. Bei 18° war also das Normalelement bei der Kurbelstellung 10183 gerade kompensiert.

Wie aus Tab. I und Fig. 2 hervorgeht, steigt die Thermokraft bis nahe zum Schmelzpunkt in einfacher, nahezu linearer Weise (bis etwa 200°) an. Die mittlere Thermokraft von etwa 340 Mikrovolt pro Grad entspricht einer ziemlich gleichmäßigen Mischung der beiden erwähnten Modifikationen. Der Knickpunkt der Kurve I bei etwa 200°, seine Verschiebung nach höheren Temperaturen bei Kurve II und die gleichzeitig damit verbundene Abnahme der Thermokraft — Kurve II stellt die

Tabelle I.

Thermokraft *Te-Cu*; 0°—400° Celsius.

1. Messung.		2. Messung.	
$t_2 - t_1$	$v \cdot 10^{-3}$	$t_2 - t_1$	$v \cdot 10^{-3}$
10,1	3,15	4,1	1,37
112	32,10	15,5	6,12
162	51,04	45,2	17,59
246	77,90	98	34,89
251	78,99	124	45,69
255	79,87	225	76,52
266	81,79	287	86,94
291	85,79	347	101,89
273	82,37		
325	91,98	306	91,21
331	94,00	274	84,60
346	96,53	219	72,76
352	97,89	177	62,46
362	100,99		40,26
384	105,35		19,06
393	106,99		

Wiederholung der ersten Messung an dem gleichen Tellurstück dar — sind möglicherweise einer teilweisen Umwandlung von Te-β in Te-α infolge erhöhter Umwandlungsgeschwindigkeit in dem nahe der oberen Kontaktstelle wärmeren Tellurstabe zuzuschreiben.

2. Herstellung der Thermoelemente.

Zur Herstellung der in den Thermoelementen verwandten dünnen Tellurstäbe benutzten wir die

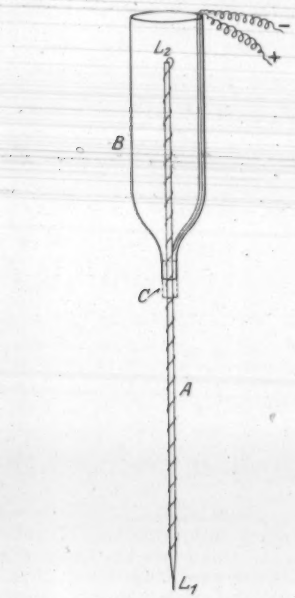

Fig. 3. Tellur-Platin-Thermoelement I. A: Tellurstab. B: Glasbehälter für Eiswasser-Mischung. C: Gummiabdichtung. L_1 und L_2: Lötstellen.

bereits von Haken angegebene[1]), nicht wesentlich abgeänderte Methode, das geschmolzene Tellur mit Hilfe der Wasserstrahlpumpe in dünne Glasröhren einzusaugen. Statt Wasserstoff benutzten wir zur Oxydationsverhütung der Schmelze den im Gebrauch angenehmeren Stickstoff. Zur Erzielung einer hohen Thermokraft wurde die Schmelze in kalte Glasröhren von (nicht allzu) geringem Querschnitt hochgesaugt. Die Glaswandung ergab nicht nur eine genügende Festigkeit für das spröde Tellur, sondern sie war gleichzeitig eine ausgezeichnete Isolation. Anfänglich benutzten wir Quarzkapillaren, gingen aber bald zu solchen aus Jenaer Glas über, die nur in seltenen Fällen zersprangen. Wahrscheinlich infolge des erheblichen Druckes, unter dem das erstarrte Tellur in den Glasröhren steht, — der Ausdehnungskoeffizient erstarrenden Tellurs ist nach Töpler 0,0123 ccm pro Gramm — erwiesen sich die Thermoelemente aus derart hergestellten Tellurstäben selbst gegen stärkere Erschütterungen unempfindlich, wie gelegentlich am Gleichbleiben der Thermokraft festgestellt werden konnte.

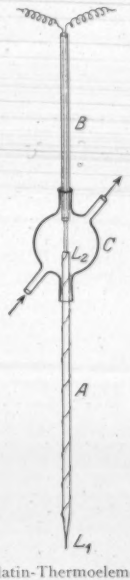

Fig. 4. Tellur-Platin-Thermoelement II. A: Tellurstab. B: Glasröhre mit Ableitungsdrähten. C: Wassergefäß. L_1 und L_2: Lötstellen.

Von den verschiedenen erhaltenen Tellurstäben wurden für Thermoelemente die folgenden beiden verwendet:

I. Thermokraft rund $400 \cdot 10^{-6}$ Volt; w_i 52 Ohm.
Dicke des Tellurstabes 2 mm; Länge 22 cm;
II. Thermokraft rund $400 \cdot 10^{-6}$ Volt; w_i 29,4 Ohm.
Dicke des Tellurstabes 2 mm; Länge 16 cm.

Zur Herstellung der Elemente wurde ein dünner, glühender Platindraht, etwa $^1/_2$ mm tief in die Kapillare, in der das Tellur durch vorsichtiges Erhitzen zum Schmelzen gebracht worden war, eingesteckt. Bei genügender Sorgfalt läßt sich derart ein mechanisch (Reißfestigkeit) und elektrisch einwandfreier Kontakt herstellen.

1) loc. cit. S. 299.

In Fig. 3 ist das eine der von uns benutzten Elementmodelle abgebildet.

Der Platindraht der unteren Lötstelle L_1 wurde in Windungen an dem Tellurstabe A hochgeführt und mit dem Draht der zweiten Lötstelle L_2, wie aus der Fig. ersichtlich, vom Element abgeführt. Das obere Drittel des Stabes steckte in einem Glasbehälter B, der durch einen Gummischlauch C gedichtet war. Beide Kontaktstellen L_1 und L_2 wurden durch einen Schellacküberzug geschützt. Für die Messung wurde der Glasbehälter B mit einer Mischung von Wasser und Pulvereis gefüllt und so die obere Lötstelle L_1 auf Null Grad gehalten, während die untere Kontaktstelle L_2 der zu messenden Temperatur ausgesetzt wurde.

Fig. 4 zeigt das andere Modell, bei dem die obere Lötstelle des Tellurstabes in einen geschlossenen kleinen Kühler hineinragte, der oben und unten mit Picein befestigt und abgedichtet war. Durch den Kühler wurde zur Messung temperaturkonstantes Wasser geleitet. Obgleich die Einwirkung des Lichtes auf die elektrischen Verhältnisse bei Tellur viel geringer ist als bei Selen, empfiehlt es sich doch, den Tellurstab mit einer dünnen, schwarzen Piceinschicht (Eintauchen in ein mit heißem Picein gefülltes Reagenzglas) zu überziehen. (Vgl. z. B. die Angaben von Weidert[1]) und R. M. Holmes[2]) bezüglich des Lichteinflusses auf Widerstand und Thermokraft bei Selen.)

3. Verlauf der Thermokraft unter 50°.

Zunächst wurden Messungen unter Verwendung eines gewöhnlichen Zeigergalvanometers mit einer Spannungsempfindlichkeit von

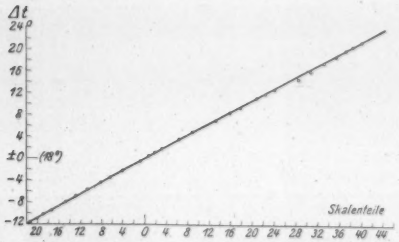

Fig. 5.

$1 \cdot 10^{-4}$ Volt und einem inneren Widerstand von 100 Ohm ausgeführt. Die benutzte Meßanordnung entsprach der von Henning[3]) angegebenen Kompensationsmethode.

Im Thermokreis benutzten wir den von Lindeck vorgeschlagenen konstanten Widerstand von 0,01 Ohm, der bei größeren Temperaturdifferenzen durch einen solchen von 0,1 Ohm ersetzt wurde. Der Schiebewiderstand im Akkumulatorenkreis besaß maximal 80 Ohm. Diese Anordnung ergab für einen Temperaturunterschied von 1° einen Ausschlag von 3 Skalenteilen am Nullinstrument. Durch Aufsetzen einer Lupe auf die Skala des Instrumentes wurde die Ablesegenauigkeit vergrößert. Als Milliamperemeter wurde ein Mavometer verwendet.

In Fig. 5 und Tabelle II sind die Thermokräfte angegeben, die wir mit dieser Meßanordnung an einem mit Stab 2 hergestellten Tellur-

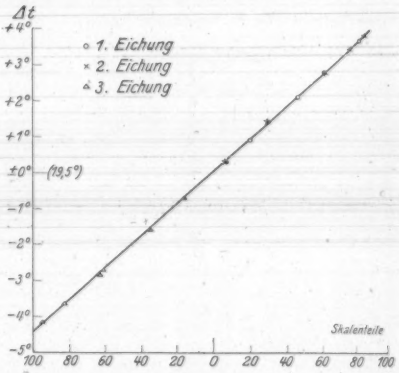

Fig. 6.

platin-Thermoelement zwischen + 7° und + 40° erhielten. Der Verlauf der Thermokraft innerhalb dieses Bereiches war völlig linear.

In Fig. 6 und Tabelle II sind die Ergebnisse dreier Eichungen zwischen 15° und 26°, die zu

Tabelle II.

4 Eichungen eines Tellur-Platin-Thermoelementes zu verschiedenen Zeiten innerhalb von zwei Tagen.

15°—26° und 7°—40°.

Thermokraft: ca. $400 \cdot 10^{-6}$ Volt. w_i: 29,4 Ohm. t_1: 18—19,6 Grad Cels. $w_{\text{Nullinstrument}}$: 100 Ohm. Meßinstrument: Mavometer.

Brückenwiderstand im Thermoelementenkreis: 0,01 Ohm.

1. Eichung		2 Eichung		3. Eichung	
$t_2 - t_1$	Skalenteile	$t_2 - t_1$	Skalenteile	$t_2 - t_1$	Skalenteile
+ 0,3	8,0	+ 0,3	6,2	— 0,7	15,2
0,9	20,4	1,4	29,6	1,6	34,4
1,4	30,2	3,85	86,4	2,7	60,4
2,1	47,2	3,45	76,8	2,85	62,4
2,8	62,0	2,80	62,8	3,65	82,6
3,7	84,0			4,15	95,0
6,1	135				

1) F. Weidert, Ann. d. Phys. **18**, 811, 1905.
2) R. M. Holmes, Phys. Rev. Bd. **25**, 250, 1925.
3) Henning, Temperaturmessungen Vieweg, Braunschweig 1915, S. 114/115.

4 Eichung (Brückenwiderstand im Thermokreis 0,1 Ω).

$t_2 - t_1$	Skalenteile	$t_2 - t_1$	Skalenteile	$t_2 - t_1$	Skalenteile
− 11,6	21,4	− 5,75	10,7	+ 9,45	18,0
		4,45	8,2	11,2	21,0
11,0	20,0	3,45	6,3	11,95	22,6
		2,30	4,0	12,75	24,3
10,2	18,9	+ 0,50	0,8	14,7	28,8
		1,15	1,9	16,1	31,0
9,5	17,3	1,80	3,2	17,65	33,4
		3,6	6,5	18,90	35,7
8,0	14,7	4,95	9,0	20,0	37,4
		7,1	13,3	20,7	38,7
6,9	12,9	8,5	16,0	21,55	40,3

verschiedenen Zeiten innerhalb von 2 Tagen ausgeführt wurden, zusammengestellt. Wie aus ihnen hervorgeht, erweisen sich die Thermokräfte innerhalb dieser Zeit und dieses Bereichs als reproduzierbar, da die geringen Abweichungen innerhalb der Meßgenauigkeit (Nullinstrument) lagen.

4. Untersuchungen über die Konstanz der Thermokraft bei größeren Temperaturdifferenzen.

Haken stellte fest, daß die Änderung der Thermokraft eine ganz außerordentliche ist, wenn ein Tellurthermoelement (abgeschreckt) von über 500 Mikrovolt auf 400° wieder erhitzt und dann langsam abgekühlt wurde.

El. 178	An der Luft	Thermokraft V. 10^{-6} Volt:	
	schnell erkaltet	vor Erw. 530°	nach Erw. auf 400° 168°

Dieser unter vielen anderen Beispielen[1]) gebrachte Fall zeigt deutlich, daß eine Verwendbarkeit von Tellur-Thermoelementen bei sehr hohen Temperaturen völlig aussichtslos ist. Die gleiche Inkonstanz zeigte sich, in allerdings weit geringerem Ausmaß — auch Haken[2]) beobachtete, daß eine Erwärmung, die 351° nicht überstieg, nur bedeutend geringere Veränderungen der Thermokräfte zeitigte — an dem nur lokal stark erhitzten Tellur, wie aus Fig. 1 hervorgeht. (Kurve I und II verlaufen verschieden.)

Der weitere Befund Hakens[2]), daß ein Tellurthermoelement von geringer elektromotorischer Kraft sich weniger stark verändert,

El. 191a	Im Tiegel	Thermokraft V. 10^{-6} Volt:	
	langsam erkaltet	vor Erw. 185	nach Erw. auf 400° 158

ließ es ratsam erscheinen, selbst bei tieferen Temperaturen keine Elemente mit allzu hoher Thermokraft (über 400 Mikrovolt) zu verwenden.

Es wurde ein Tellurplatin-Thermoelement, das eine Thermokraft von etwa 400 Mikrovolt besaß (Stab I), unter anderem im folgenden darauf geprüft, ob bei einer Erwärmung bis höchstens 100° sich noch reproduzierbare Werte ergeben und wie groß der Temperaturbereich überhaupt ist, innerhalb dessen ein solches Element in seiner Spannung ebenso konstant bleibt, wie es für geringe Temperaturdifferenzen bereits gefunden wurde (Fig. 5 und 6).

Für die Untersuchung befand sich das Tellurplatin-Thermoelement mit seiner unteren Kontaktstelle in einer Thermosflasche, die mit Wasser von etwa 14° gefüllt wurde. Die obere Lötstelle (im Glasbehälter) wurde auf genau 0° gehalten. Sobald die Temperatur in der Thermosflasche 15° erreicht hatte, wurde mit dem Wolffschen Kompensator unter Anwendung eines Spiegelgalvanometers die Thermospannung bestimmt und diese Messung im Verlauf einiger Wochen öfters wiederholt. Wie aus den in Tab. III zusammengestellten Ergebnissen hervorgeht, erreichte die Thermokraft bereits nach einem Tage einen konstanten Wert, der sich auch bei

Tabelle III. Tellur-Platin-Thermoelement.

w_i: 52 Ohm. Thermokraft: ca. $398 \cdot 10^{-6}$ Volt.

Zeit nach der ersten Messung	Vorbehandlung	t_1	t_2	$V \cdot 10^{-3}$	Thermokraft pro Grad ($V \cdot 10^{-6}$)
—	bei Zimmertemper. aufbewahrt	0,00	15,00	5,95	396,7
1 Tag	,,	0,00	15,00	5,96	397,3
40 Tage	,,	0,00	15,00	5,96	397,3
43 ,,	3 Tage auf 70°—90° erwärmt	0,00	15,00	5,97	398,0
,,	,,	0,00	45,8	18,61	
,,	,,	0,00	90,0	37,25	
44 ,,	12 Stunden bei − 70° bis − 90° gehalten	0,00	15,00	5,97	398,0

1) loc. cit. S. 307.
2) loc. cit. Tab. II b, S. 308.

Tabelle IV. Tellur-Kupfer-Thermoelement.

w_i: 52 Ohm. Thermokraft: ca. $407 \cdot 10^{-6}$ Volt. t_1: 0,00°

Zeit nach der 1. Messung	Vorbehandlung	Thermospannungen in Millivolt bei 92,4°	91,6°	91,2°	91,0°	90,6°
—	bei Zimmert. aufbewahrt	37,34	37,00	36,85	36,77	36,63
4 Stunden	„	37,47	37,15	37,00	36,92	36,76
48 „	„	37,50	37,20	37,03	36,96	36,81
168 „	„	37,53	37,21	37,05	36,97	36,80
216 „	48 Stdn. bei + 5°	37,65	37,27	37,10	37,00	36,85
240 „	24 „ bei 0°	37,50	37,23	37,05	36,97	36,80
264 „	3 „ bei − 80°	38,50		37,62	37,48	37,17
264½ „	½ „ bei + 20°		37,30	37,12	37,03	36,85
288 „	15 „ bei − 80°	37,69	37,49	37,40	37,32	37,16

mehrtägigem Erhitzen auf 90° und beim Abkühlen auf −80° kaum merklich änderte. Zur Ausführung dieser Messungen wurde die Thermosflasche, in der sich die Lötstelle L_1 befand, mit Wasser von 90° bzw. mit der Kältemischung gefüllt, bzw. neugefüllt und so das Thermoelement während der in der Tabelle angegebenen Zeit der betreffenden Temperatur ausgesetzt. Hierauf wurde in die Thermosflasche wieder Wasser von 15° eingefüllt und die Thermokraft bestimmt.

Aus den Messungen geht hervor, daß bei Zimmertemperatur die Thermokraft absolut konstant blieb und innerhalb des angegebenen Temperaturbereichs sich auch nur unwesentlich veränderte.

Nicht so günstig waren die Ergebnisse bei einem Tellur-Kupfer-Thermoelement, zu dem der gleiche Tellurstab (I), der in dem eben erwähnten Tellurplatin-Thermoelement benutzt war, verwendet wurde. Wie aus Tabelle IV hervorgeht, machen sich insbesondere bei tiefen Temperaturen Änderungen in der Thermokraft bemerkbar, was zweifellos auf eine schlechtere Kontaktfähigkeit des Kupfers bzw. eine Kontaktverschlechterung infolge zunehmender Oxydation zurückzuführen ist.

Auf Grund der verschiedenen Messungen ergibt sich, daß ein Tellurplatin-Thermoelement besonders bei niederen Temperaturen zur Messung kleiner Temperaturdifferenzen von etwa 0,01° herangezogen werden kann, wobei vor allem eine Verwendungsmöglichkeit für die weniger empfindlichen Zeigergalvanometer willkommen ist. Besonders aus letzterem Grunde und weiterhin wegen der bequem zu handhabenden, stabilen Form dürften derartige Thermoelemente auch für biologische Untersuchungen geeignet sein. Innerhalb des aus Tab. IV ersichtlichen größeren Temperaturbereiches von − 70° bis + 90° lassen sich weiterhin noch sehr genaue Temperaturbestimmungen mit Hilfe des Elements ausführen.

5. Widerstandsänderung von Tellur mit der Temperatur.

Verschiedentlich wurde im Laufe der Untersuchungen beobachtet, in wie regelmäßiger Weise sich der Widerstand von Tellurstäben in der Nähe der Zimmertemperatur ändert. Insbesondere konnte dies für dünne Tellurkapillaren festgestellt werden. Zu deren Herstellung wurden die Glaskapillaren, deren lichte Weite großenteils weit weniger als 1 mm betrug, vor dem Einsaugen des Tellurs etwas angewärmt, um eine genügende Steighöhe der Schmelze zu erhalten. Solche Kapillaren besaßen bei einer Länge von 5—10 cm Widerstände von 1000 Ohm (Te-β) und darüber. In die Enden der mit Picein gegen Lichteinfluß — der die Leitfähigkeit des Tellurs etwas vergrößert ((Adams[1]) (dagegen Werner Siemens[2])) —

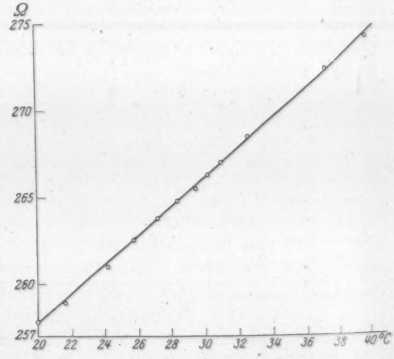

Fig. 7.

geschützten Tellurkapillaren wurden feine Konstantandrähte eingeschmolzen. Die Widerstandsmessungen wurden mit einer einfachen Wheatstoneschen Brückenanordnung vorgenommen, wobei auf die Vermeidung hier besonders störender Thermokräfte sehr geachtet werden mußte.

1) Adams, Proc. of the Roy. Soc. **23**, 535, 1875; Pogg. Ann. **159**, 629, 1876.
2) W. Siemens, Pogg. Ann. **159**, 117, 1876.

In Tab. V und Fig. 7 sind die an einer kurzen Kapillare von 0,75 mm Durchmesser und 257,8 Ohm innerem Widerstand (20°) gemessenen Werte wiedergegeben. Die Messungen ergeben zwischen 20° und 40° bemerkenswert konstante Werte für den Temperaturkoeffizienten, für den sich ein mittlerer Wert von 0,00325 (für die spezielle Kapillare) errechnet ($Pt = 0{,}00392$). Ein Grad Temperaturänderung bewirkte daher eine Widerstandsänderung von nahezu 1 Ohm, während die Abweichung von dem mittleren Temperaturkoeffizienten nur eine Unstetigkeit von etwa $1 \cdot 10^{-4}$ Ohm ergab. Eine Anwendbarkeit des Tellur zu einem Widerstandsthermometer — für einen engen Temperaturbereich und bei Benutzung von Stromstärken innerhalb weniger Milliampère — erscheint hiernach durchaus möglich. Der in dem stromdurchflossenen Tellur auftretende Extrastrom, wahrscheinlich ähnlicher Natur wie der von Collet[1]) beobachtete, vermochte, wie aus der Tabelle ersichtlich, die Genauigkeit der Messungen nicht zu beeinträchtigen. Was die Konstanz eines solchen Widerstandsthermometers aus Tellur betrifft, so sind die Versuche in dieser Richtung noch nicht abgeschlossen.

Tabelle V.

Widerstandsänderung einer *Te*-Kapillare zwischen 20° und 40°

Temperatur	Widerstand (in Ω)	T-Koeffizient ($w_t = w_{20}(\ldots)$)
20,0	257,8	—
21,6	258,9	0,0031
24,2	261,0	0,0031
27,2	263,8	0,0032
25,7	262,5	0,0031
28,4	264,8	0,0032
29,5	265,5	0,0031
30,2	266,3	0,0032
31,0	267,0	0,0032
32,6	268,5	0,0033
37,3	272,4	0,0032
40,0	274,3	0,0032

1) Collet, Compt. rend. **156**, 944, 1913.

Zusammenfassung.

1. Es wurden Tellurplatin-Thermoelemente konstruiert, die bei praktisch bequem anwendbarer Form innerhalb von $-75°$ bis $+90°$ sehr genaue Temperaturmessungen ermöglichen. Die Thermokraft erwies sich innerhalb dieses Bereichs als praktisch vollkommen konstant. Die hohe Thermokraft der Elemente gestattete die Benutzung weniger empfindlicher Zeigergalvanometer als Nullinstrument.

2. Es wurde festgestellt, daß die Thermokraft von Tellur bis 400° weitgehend, von 0° bis 40° vollkommen linear ansteigt.

3. Für das in Kapillaren verwandte Tellur konnte zwischen 20° und 40° ein Temperaturkoeffizient von 0,00325 festgestellt werden, der infolge seiner hohen Konstanz in diesem Bereich die Verwendbarkeit von Tellur als Widerstandsthermometer für einen kleineren Temperaturintervall nahelegte.

Nachbemerkung.

Wie wir aus der letzten Nummer[1]) der Physikalischen Zeitschrift ersehen, haben gleichzeitig mit unseren Versuchen Lewitsky und Lukomsky ein Tellur-Wismut-Thermoelement ausgearbeitet. Es wäre zweifellos sehr interessant, über das von den Verfasserinnen insbesondere für Strahlungsmessungen vorgeschlagene Thermoelement im Vergleich zu unseren Messungen weiteres hinsichtlich des Verlaufs der Thermokraft mit der Temperatur und deren Konstanz über längere Zeit hin zu erfahren.

1) Lewitsky und Lukomsky, Phys. Zeitschr. **30**, 203, 1929.

(Eingegangen 29. April 1929.)

Die Pseudo-Komponenten des Wasserstoffes.

Von A. Smits.

Die gleichzeitig erschienenen Mitteilungen von Bonhoeffer und Harteck und von Eucken in „Die Naturwissenschaften" 17, 15. März 1929, S. 182, veranlassen mich folgendes zu bemerken.

Die Theorie der Allotropie, welche 1910 aufgestellt wurde[1]) beruht auf der Annahme, daß jede Phase eines sogenannten einfachen Stoffes verschiedene Molekülarten (Pseudokomponenten) enthält, welche im festen Zustand Mischkristalle bilden. — Sind diese Molekülarten miteinander in innerem Gleichgewicht, so verhält sich der Stoff unär, d. h. wie ein System einer Komponente.

Später wurde darauf hingewiesen, daß die Verschiedenheit zwischen den verschiedenen Mole-

1) Siehe „Die Theorie der Allotropie" und ebenfalls die etwas später erschienene englische und französische Ausgabe, und für die neuere Literatur „Allotropie und inneres Gleichgewicht", Zeitschr. f. Phys. Chem. **129**, 33, 1927 und „The influence of Intensive Drying on Inner Equilibria III", J. Chem. Soc. 1928, 2399.

külarten in vielen Fällen auf eine Verschiedenheit zwischen den Atomen zurückzuführen ist und daß die neueren Anschauungen über Atombau erkennen lassen, daß zwischen den verschiedenen Atomen sehr feine Unterschiede möglich sind, welche z. B. mit einer Änderung der Quantenzahlen der Valenz-Elektronenbahnen zusammenhängen, so daß dieses zu Molekülarten mit viel feineren Unterschieden führt als bei gewöhnlichen Isomeren angenommen wird[1]).

In meinem Laboratorium wurden in verschiedenen Richtungen Versuche angestellt, um diese Theorie zu prüfen, und es wurden schon in verschiedenen Fällen deutliche Bestätigungen gefunden und gezeigt, daß eine sogenannte einfache Substanz sich in der Tat wie ein Gemisch verhalten kann.

Weil das Studium bei sehr tiefen Temperaturen mir viel Aussicht für die Prüfung der Theorie zu versprechen schien, beabsichtigte ich schon 1922 festen und flüssigen Wasserstoff in der Umgebung des Tripelpunktes in dieser Richtung zu studieren. — Obwohl Kamerlingh Onnes mir seine Hilfe bereitwilligst versprach, wurde dieser Plan jedoch wegen Zeitmangels nicht ausgeführt.

Inzwischen kam Heisenberg[2]) auf rein theoretischem Wege zu dem Schluß, daß es zwei Molekülarten des Wasserstoffs gibt, von denen die eine Molekülart eine in den Kernen symmetrische und die andere eine antisymmetrische Eigenfunktion besitzt. — Während nämlich die symmetrische nur Rotationsquanten von gerader Laufzahl aufzunehmen vermag, kann die antisymmetrische nur solche von ungerader Laufzahl aufnehmen.

Hier gilt es also Molekülarten mit feinen Unterschieden, deren Existenz im allgemeinen von mir für möglich erachtet wurde.

Daß es sich in der Tat um zwei Molekülarten handelt, welche wie die Theorie der Allotropie aussagt, wie die Pseudokomponenten des Wasserstoffes zu betrachten sind, und die also bei unärem Verhalten des Wasserstoffes miteinander in innerem Gleichgewicht sind, das ist auf experimentellem Wege durch die Versuche von Dennison[3]) über den Abfall der Rotationswärme wahrscheinlich gemacht und jetzt durch die Experimente von Bonhoeffer und Harteck und sehr überzeugend durch die Versuche von Eucken sichergestellt.

1) Ber. d. Mathem.-phys. Klasse der Sächs. Akad. d. Wissenschaften, Leipzig **75**, 58, 1923; Versl. Kon. Akad. v. Wetenschappen, Amsterdam **32**, 349, 1923.
2) Zeitschr. f. Phys. **41**, 239, 1927.
3) Proc. Royal Soc. **115**, 483, 1927.

Wir können jetzt behaupten, daß experimentell nachgewiesen ist, daß Wasserstoff zwei Molekülarten H_{2_α} und H_{2_β} enthält, welche die Pseudokomponenten des Systems Wasserstoff darstellen. Und wenn sich der Wasserstoff unär verhält, hat sich entweder das innere Gleichgewicht

$$\underset{\text{para}}{H_{2_\alpha}} \rightleftarrows \underset{\text{ortho}}{H_{2_\beta}}$$

eingestellt, oder man hat einen Nichtgleichgewichtszustand, welcher nur eine der Pseudokomponenten enthält. In allen anderen Fällen studiert man ein pseudobinäres System. — Ohne Katalysator und bei relativ niedrigem Druck scheint das innere Gleichgewicht sich nur sehr langsam einzustellen. — Ist H_{2_α} die symmetrische (para) und H_{2_β} die antisymmetrische (ortho) Pseudokomponente, dann weisen die Versuche darauf hin, daß das innere Gleichgewicht bei gewöhnlicher Temperatur auf der β-Seite (75 Proz. β), aber bei — 190° ungefähr in der Mitte liegt, was mit dem größeren Energieinhalt von β, der antisymmetrischen Pseudokomponente, in Übereinstimmung ist. — Also $H_{2_\alpha} \rightleftarrows H_{2_\beta} - A$ cal.

Weil β, die symmetrische Pseudokomponente, sich bei Zimmertemperatur und atmosphärem Druck nur sehr langsam umwandelt und flüssiger Wasserstoff nach einem Tag schon eine beträchtliche Anreicherung der α (para) Pseudokomponenten zeigt, scheint die Trocknung, welche eine so tiefe Abkühlung bewirkt, nicht genügend zu sein, um die inneren Umsetzungen zu hemmen.

Ohne besondere Hilfsmittel gelingt es hier also experimentell darzutun, daß die sogenannte einfache Substanz, Wasserstoff, sich wie ein Gemisch verhält, und hier wird es wahrscheinlich gelingen zu realisieren, was ich erst nach intensiver Trocknung für möglich hielt, nämlich eine oder beide Pseudokomponenten für kurze Zeit wenigstens zu isolieren[1]).

Aber jetzt erhebt sich noch eine andere interessante Frage. Wenn Wasserstoff fest wird, muß nach der Theorie der Allotropie eine Mischkristallphase entstehen, in welcher nur bei unärem Verhalten die zwei Molekülarten ebenfalls in innerem Gleichgewicht sind. — Eine schöne Aufgabe ist es jetzt, dieses auch bei Wasserstoff zu prüfen. Es scheint möglich, die reine α-Pseudokomponente, para, zu isolieren, und wenn man diese erstarren läßt, wird man eine feste Phase erhalten, welche von dem gewöhnlichen festen Wasserstoff verschieden ist. Nach Bonhoeffer und Harteck enthält diese feste Phase nämlich 75 Proz. ortho, und beide Phasen werden verschieden sein von dem festen Wasserstoff, welcher sich wirklich ins innere Gleichgewicht gestellt hat.

1) Zeitschr. f. phys. Chemie **100**, 477, 1922.

Interessant ist es nun, diese verschiedenen festen Zustände des Wasserstoffes, derer nur einer stabil ist, röntgenographisch zu untersuchen.

Wie bekannt, haben wir bei der festen asbestartigen Modifikation des Schwefeltrioxyds ähnliche Versuche ausführen wollen. Durch teilweise Verdampfung dieses Stoffes konnten wir feste Phasen von sehr viel niedrigerem Dampfdruck erhalten, weil die flüchtigere Molekülart mehr oder weniger abdestilliert war. Als wir aber die erhaltenen festen Phasen von verschiedenem Dampfdruck mittels Röntgenanalyse näher studieren wollten, stellte sich heraus, daß das innere Gleichgewicht sich unter dem Einfluß der X-Strahlen rasch einstellte, so daß immer dasselbe Röntgenogramm erhalten wurde.

Doch beabsichtigen wir jetzt Röntgenogramme der verschiedenen festen Wasserstoffzustände aufzunehmen, obwohl es ganz unsicher ist, daß uns dieses gelingen wird. Es ist nämlich sehr gut möglich, daß auch hier die Röntgenstrahlen eine rasche Einstellung des inneren Gleichgewichts bewirken.

Ein anderes Problem ist die Feststellung des Typus des Pseudosystems, und dieses wird wahrscheinlich sehr gut möglich sein. — Wir können aber jetzt schon sagen, daß, eben weil dieser einfachste Stoff, welchen wir kennen, aus Pseudokomponenten feinster Unterschiede besteht, der Wasserstoff wohl die schönste Bestätigung der Prinzipien liefert, auf welchen die Theorie der Allotropie beruht.

Ohne Zweifel wird man auch bei anderen sogenannten einfachen Stoffen die Komplexität entdecken und die Pseudokomponenten kennen lernen.

Amsterdam, Laboratorium für allgemeine und anorganische Chemie der Universität, 27. März 1929.

Eingegangen 29. März 1929.

Schwingspiegel zur Vorführung zusammengesetzter Schwingungen.

Von W. Pupp.

Mit Tafel IX.

Die Zusammensetzung zweier Schwingungsbewegungen zu Lissajouschen Figuren wird häufig mittels schwingender Federn oder Stimmgabeln gezeigt, die zur Wiedergabe auf einen weißen Schirm einen Spalt oder Spiegel tragen. Der Nachteil derartiger Anordnungen pflegt meist darin zu bestehen, daß sie zur Veränderung der Frequenz angehalten werden müssen. Der hier zu beschreibende Schwingungsapparat bietet dagegen die Möglichkeit, eine stetige Frequenzverstimmung um mehrere Oktaven ohne Unterbrechung des Schwingungsvorganges vorzunehmen. Er hat sich zur Vorführung Lissajouscher Figuren in großen Hörsälen bewährt (im hiesigen Institut hatten die Bilder Durchmesser von 3 bis 4 m) und ist auch sonst bei Vorführung oder Untersuchung von Schwingungsvorgängen vielseitig verwendbar. Die Spiegel erlauben eine große Lichtstärke. Beide Schwingspiegel sind unabhängig voneinander zu benutzen und zu regeln. Im Gegensatz zu Stimmgabeln ist die Amplitude beliebig groß zu machen. Im Falle besonderer (von der hier gezeigten Form abweichenden) Konstruktion ist eine Frequenzeichung großer Genauigkeit möglich.

Der grundsätzliche Aufbau des Schwingspiegels wird durch Fig. 1 veranschaulicht. In einem starren Rahmen sind zwei Stahldrähte s_1 s_2 parallel zueinander mit gleicher Spannung ausgespannt. In der Mitte ist auf den Drähten als Schwinger H ein gleicharmiger Hebel befestigt, der den Spiegel trägt. Es handelt sich dabei also um eine Art bifilarer Aufhängung. Die Frequenz der Eigenschwingung läßt sich in einfacher Weise durch Verändern der Drahtspannung einstellen. Der Frequenzbereich des Apparates kann unter anderem durch die Wahl der Drahtstärke und des Trägheitsmomentes des Schwingers dem jeweiligen Bedarf angepaßt werden. Durch einen Elektromagneten E in Verbindung mit einem Kontaktunterbrecher nach Art des Wagnerschen Hammers wird die Schwingung aufrecht erhalten. Der Kontaktreiter K ist in der Nähe des fest eingespannten Endes der Stahldrähte angebracht, wo er bei der Frequenzverstellung und damit verbundener Dehnung der Drähte am wenigsten wandert. Andererseits ist die Anbringung des Unterbrechers am schwingenden System unter dem Gesichtspunkt erfolgt, die Rückwirkung des Kontaktstoßes auf die Bewegung des Spiegels möglichst klein zu halten. Dieses wird eben dadurch erreicht, daß der Kontakt auf einem besonderen leichten Reiterchen in einiger Entfernung vom Schwinger untergebracht ist. Die geringe Dämpfung des schwingenden Systems erfordert nur geringe Antriebsenergie und macht die Einseitigkeit des Antriebes fast unmerklich. Die Amplitude kann durch einen passenden Widerstand in diesem Kreise weitgehend verändert werden. Es genügt ein solcher ganz geringer Leistung, wie die bei Funkgeräten benutzten Heizwiderstände.

Daß die Schwingung gut sinusförmig verläuft, ist aus der in Fig. 2—9 wiedergegebenen Auswahl von Schwingungsbildern zu ersehen. Sie wurden

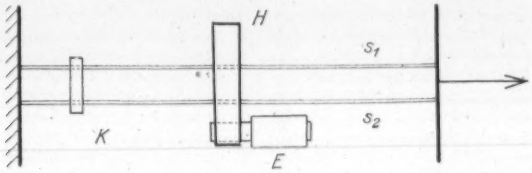

Fig. 1.

unter Benutzung einer kleinen Bogenlampe und dazu passender Linsen- und Blendenanordnung direkt auf lichtempfindliches Papier (Gaslichtpapier vom Format 13×18 cm) entworfen und somit photographisch festgehalten. Für Vorführung in großem Maßstabe bleibt alles das Gleiche. Die Lichtstrahlen nehmen dabei folgenden Weg: Durch eine Kondensorlinse wird eine Lochblende beleuchtet, die ihrerseits durch ein Objektiv in einem schmalen Lichtbündel auf den weißen Schirm abgebildet wird. Zwischen Objektiv und Schirm in der Nähe des ersteren sind die Schwingspiegel in den Strahlengang gebracht, so daß das Licht nach der zweimaligen Reflexion in der ursprünglichen Richtung weitergeht, aber seitlich etwas verschoben. Die Lissajouschen Figuren ließen sich bei der photographischen Wiedergabe so gut auf Stillstand in der beabsichtigten Lage einstellen, daß nach Bedarf bis zu einigen Sekunden belichtet werden konnte. Die beiden Frequenzbereiche überlappten

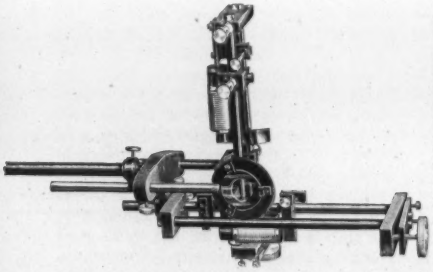

Fig. 10. Eine technische Ausführung des Schwingspiegels für Unterrichtszwecke.

sich so, daß lediglich durch Verändern der Drahtspannungen sämtliche Frequenzverhältnisse von 1 : 1 bis 1 : 6 mit stetigen Übergängen unmittelbar hintereinander als Lissajoufiguren dargestellt werden konnten.

In dieser Möglichkeit liegt der Wert des Schwingungsapparates für Unterrichtszwecke. Je nach dem vorliegenden Bedürfnis läßt sich diese Möglichkeit verschieden tief ausschöpfen. Denn dadurch, daß man die Schwingung der Frequenz, der Amplitude und auch der Phase nach jederzeit vollkommen in der Hand hat, wird der Schwingspiegel zu einem Elementarapparat der Schwingungslehre überhaupt, wie es der Drehspiegel schon seit langem ist. Der schwingende Lichtstrahl läßt sich beispielsweise auch zu stroboskopischen Methoden verwenden. In der Elektrotechnik ist die Zusammensetzung von Grund- und Oberschwingungen von Interesse. Dabei müssen im Gegensatz zu obigem die Schwingachsen parallel gestellt werden. Zum Auseinanderziehen ist dann allerdings noch ein Drehspiegel notwendig. Sehr schön lassen sich auch ohne einen solchen die Schwebungen zwischen zwei Schwingungen mit wenig voneinander abweichender Frequenz zeigen. Nach Ausschaltung des Unterbrechers läßt sich der Schwingspiegel mit technischem Wechselstrom in Resonanz bringen. An Hand der Lissajoufigur 1 : 1 kann man die Phasenverschiebung zwischen der aufgedrückten Frequenz und der erzwungenen Schwingung vor Augen führen.

Die genannten Beispiele mögen nur als Anregung aufgefaßt werden, weitere Anwendungsarten des Schwingspiegels zu versuchen. Eine technische Ausführung ist in Fig. 10 wiedergegeben[1]).

1) Der Apparat wird von der Firma Leybolds Nachf., Köln, hergestellt und ist gesetzlich geschützt.

Berlin-Charlottenburg, Physikalisches Institut der Technischen Hochschule.

(Eingegangen 19. April 1929.)

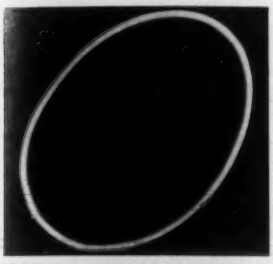

Fig. 2.

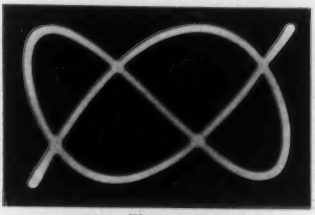

Fig. 3.

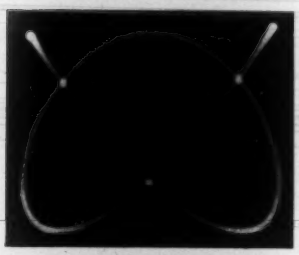

Fig. 4.

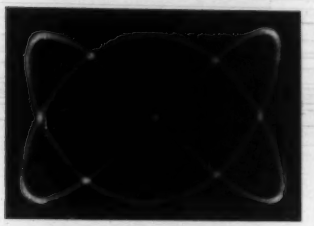

Fig. 5.

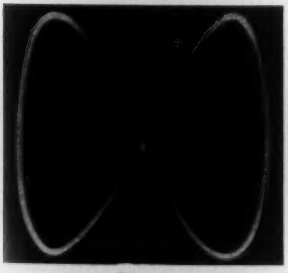

Fig. 6.

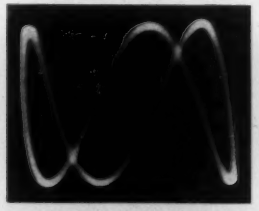

Fig. 7.

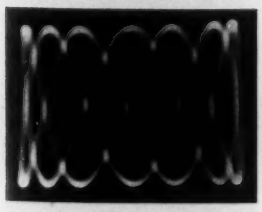

Fig. 8.

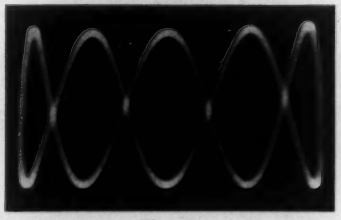

Fig. 9.

Fig. 2—9. Photographierte Lissajou-Figuren.

Bemerkungen zu: H. Benndorf, „Über die experimentelle Erforschbarkeit der höheren Schichten der Atmosphäre". Diese Zeitschrift 30, 97—115, 1929.

Von H. Hergesell.

Zu dem obigen Referat, das in gedrungener Form eine sehr wertvolle Zusammenfassung des Schallproblems gibt, möchte ich nachfolgend einige ergänzende Bemerkungen machen, die sich im wesentlichen auf die von Herrn Benndorf in Punkt 8 seiner Arbeit zusammengestellten Vorschläge für neue Versuche bzw. Änderung der Versuchsanordnungen beziehen. Die Leitung der Schallversuche liegt, wie bereits publiziert, einer Kommission von Aerologen, Geophysikern und Sprengsachverständigen ob, die in regelmäßigen Zusammenkünften die jeweils letzten Versuche besprechen und notwendige Ergänzungen und Änderungen des Programms beschließen. Da man vielleicht aus den Ausführungen H. Benndorfs herauslesen könnte, daß der bisherige Verlauf der Schallstudien rein zufällige Ergebnisse einer wenig durchdachten Versuchsanordnung seien, halte ich es als Vorsitzender der oben genannten Kommission für notwendig, festzustellen, daß die von Herrn Benndorf in der zitierten Arbeit gemachten Vorschläge schon vor Jahren innerhalb der Kommission entstanden sind, und soweit sie in die Praxis umsetzbar waren, auch schon seit langem ausgeführt werden. Ich erwähne unter anderem folgende Einzelpunkte:

1. Sicherstellung des größtmöglichen aerologischen Materials am Sprengtage. Es werden in meiner Eigenschaft als Präsident der Internationalen Kommission für die Erforschung der freien Atmosphäre an möglichst vielen Orten aerologische Messungen mit Pilotballonen, Registrierballonen, Flugzeugen usw. veranlaßt, die den Zweck haben, die für den Schallversuch wichtigsten meteorologischen Elemente festzulegen. So wurden beispielsweise in der Dezembersprengung des letzten Jahres mit Registrierballonen allein acht Aufstiege in Deutschland veranstaltet. Es sind aber bis jetzt nur drei Instrumente wiedergefunden worden. Auf allen Flugwetterwarten wurden Pilotballone visiert. Vier Flugzeugaufstiege wurden ebenfalls auf deutschem Boden ausgeführt usw. Daß die Sammlung dieses Materials nicht leicht ist, wird jedem Kundigen klar sein.
2. Funkentelegraphische Markierung eines einheitlichen Zeitzeichens während der ganzen Registrierdauer der Sprengwellen.
3. Sinngemäße Änderung und Auswahl von verschiedenen Stationsanordnungen, wie Anordnung der Stationen in kleineren bzw. größeren Meßdreiecken, Anordnung der Stationen in gekreuzten Diagonalen.
4. Ausführliche Entwicklung der Theorie der verwendeten Registriergeräte und Auswahl solcher, die die quantitative Erfassung des Druckverlaufs graphisch oder rechnerisch ermöglichen.

Der Vorschlag, die Sprengungen ganz nach der jeweiligen Wetterlage kurzfristig anzusetzen bzw. ausfallen zu lassen, ist auch das Ideal der Versuche der Kommission gewesen. Leider ist er absolut undurchführbar. Wenngleich das Absagen der Sprengungen natürlich auch in letzter Stunde noch funkentelegraphisch möglich ist, so würden hierdurch leider nur die Kosten für die Munition gespart. Die ganzen anderen sehr beträchtlichen Ausgaben für die Einrichtung von etwa 30 Registrierstationen durch eigens ausgebildete Beobachter, Reisekosten des Sprengkommandos usw. müssen getragen werden. Ganz unmöglich ist hingegen das kurzfristige Ansagen einer Sprengung. Davon abgesehen, daß die Truppenübungsplätze schon ziemlich langfristig voraus belegt sind, muß jede Sprengung größeren Stiles vorher in den Kreisblättern bekanntgemacht werden, da die über die Truppenübungsplätze führenden Chausseen für den Verkehr gesperrt werden müssen. Das Einrichten des Registriernetzes mit allen Vorbereitungen einschließlich Entsendung der Beobachter nimmt immerhin ebenfalls 4—5 Tage in Anspruch. Außerdem sind an den Arbeiten eine größere Zahl von Instituten beteiligt, deren Wissenschaftler ja ein laufendes Arbeitspensum zu bewältigen haben und nicht auf Anhieb diesem einen Spezialzweck verfügbar sind.

Ich glaube, mit diesem kurzen Hinweis, dessen wesentlicher Inhalt übrigens in den von der Notgemeinschaft herausgegebenen Heften „Deutsche Forschung", Heft 4, von mir vor längerer Zeit veröffentlicht wurde, gezeigt zu haben, daß die Studien planmäßig durchgeführt worden sind und die von Herrn Benndorf gegebenen Anregungen, so gut gemeint sie sind, in unseren Arbeiten bereits längst berücksichtigt werden.

Erwiderung auf obenstehende Bemerkung des Herrn Hergesell.

Von H. Benndorf.

Meinerseits kann ich natürlich nur mit Befriedigung konstatieren, daß meine Vorschläge post festum gekommen sind und daher überflüssig waren. Daß sie aber überflüssig waren, konnte ich nicht wissen, da nicht einmal mein

Kollege A. Wegener, der Mitglied der Sprengkommission ist, (allerdings wohl nicht persönlich an den Sitzungen teilgenommen hat), über die Art und Weise wie die Versuche angestellt worden sind, unterrichtet war. Ich habe ihm vor der Drucklegung speziell den Paragraph 8 zur Begutachtung vorgelegt und er war damit einverstanden. Von amtlichen Publikationen der Kommission lag mir nur vor „Sprengungen zu Forschungszwecken", Ergebnisse der vom 1. April 1923 bis zum 30. September 1926 an verschiedenen Orten Deutschlands ausgeführten Versuche, Sonderdruck aus: „Die Arbeiten des Preuß. Aeronaut. Observatoriums bei Lindenberg, Bd. XVI, Wissenschaftl. Abhandlungen Heft B" (mit dem Stempelüberdruck versehen: Teildruck), enthält das vollständige Material. Aus dieser Publikation war nichts zu entnehmen, das mich zu der Annahme hätte berechtigen können, daß meine Vorschläge überflüssig seien.

Graz, den 15. April 1929.

Neue Hilfsmittel für akustische Messungen.

Vom Reichspostzentralamt.

Schallmessungen finden in der Technik in immer größerem Umfange Verwendung, so bei elektroakustischen Untersuchungen (Prüfung von Mikrophonen, Telephonen und Lautsprechern), aber auch zur Bearbeitung von Aufgaben aus dem Gebiete der Raum- und Bauakustik (Nachhallzeit, Schalldämpfung, Schalldurchlässigkeit). Strom- bzw. Schallerzeuger, die für die genannten vielseitigen Zwecke geeignet, zugleich aber handlich und leicht bedienbar sind, fehlten bisher. Um diesem Übelstand abzuhelfen, sind die wichtigsten Meßtöne vom RPZ (Dr. Meyer, Dr. Salinger) gemeinsam mit der C. Lindström A.-G. auf Schallplatten fixiert worden. Die Platten können in Verbindung mit einem mechanischen oder elektrischen Grammophon als Schallquelle, außerdem mit elektrischer Abnahmedose als Wechselstromgenerator dienen.

Es wurden folgende Meßplatten hergestellt:

1. Gleitender Ton: Die Frequenz beginnt bei 6000 Hertz und ändert sich stetig bis 100 Hz. Die Amplitude der Abnahmenadel ist dabei umgekehrt proportional der Frequenz.

Rückseite: Gleitender Heulton (wie oben), doch wird die Frequenz etwa 10 mal je Sekunde um ± 50 Hz. geändert.

Mit Hilfe dieser Platte lassen sich Frequenzkurven von Telephonen, Lautsprechern usw., aber auch von elektrischen Gebilden (Übertragern, Verstärkern usw.) aufnehmen, nachdem die Kurve des Abnahmeorgans mit Hilfe der gleichen Platte bestimmt ist.

2. Heultöne: Diese Platte liefert Heultöne, bei denen die Frequenz etwa 10 mal je Sekunde um einen mittleren Betrag pendelt.

Vorderseite:	150 ± 50 Hz,	300 ± 50 Hz.
Rückseite:	600 ± 50 Hz,	1200 ± 50 Hz.

3. Heultöne:

Vorderseite:	2400 ± 50 Hz,	4800 ± 50 Hz.
Rückseite:	900 ± 600 Hz,	1900 ± 1700 Hz.

Die Heultöne können für Zwecke der Raum- und Bauakustik, sowie bei der Mikrophon- und Telephonprüfung Verwendung finden.

Die Platten sind als Parlophonplatten im Handel erhältlich.

BESPRECHUNGEN.

W. Wien und F. Harms, Handbuch der Experimentalphysik. Bd. 25. 1. Teil: Geophysik, 1. Teil., red. von G. Angenheister, bearbeitet von G. Angenheister, J. Bartels, H. Benndorf, K. Büttner, A. Defant, W. Milch †, L. Vegard. XIV u. 699 S. Mit 185 Fig. Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft. 1928. RM 63.—, geb. RM 65.—.

Inhalt:

A. Defant, Statik der Atmosphäre. Der Verf. gibt einen durchaus neuzeitlichen Überblick über den Aufbau der Atmosphäre im weitesten Sinne, den Wärmehaushalt, den Anteil des Wassers in den verschiedenen Formen.

A. Defant, Dynamik der Atmosphäre. Die Bewegungsvorgänge in der Atmosphäre werden knapp — stellenweise vielleicht etwas zu kurz — aber sehr klar und elegant dargestellt. Im letzten Kapitel, Wetter und Wetterdienst, werden die Folgerungen für die Praxis gezogen.

J. Bartels, Gezeitenschwingungen der Atmosphäre. Eine mustergültige Darstellung, die in der vom Verf. in erster Linie ausgearbeiteten Theorie der Schwingungen der Atmosphäre ihren Höhepunkt erreicht; der Abschnitt ist im Verhältnis zu dem vorangehenden relativ umfangreich.

W. Milch, Optik der Atmosphäre. Der junge Verf., der leider im Berufe einem Flugzeugunglück zum Opfer fiel, gibt einen knappen aber gut durchgeführten Überblick über sein Arbeitsgebiet. Hier werden zum ersten Male in diesem Bande des „Handbuches der Experimentalphysik" etwas eingehender Instrumente behandelt.

H. Benndorf, Atmosphärische Elektrizität. Eine meisterhafte Darstellung der Beobachtungen, der Instrumente und der Beobachtungsmethoden, unter Hervorhebung der wesentlichen Punkte.

L. Vegard, Das Nordlicht. Der Verf. gibt einen umfangreichen und interessanten Überblick

über die Beobachtungen und die physikalischen Methoden zur Prüfung der Theorien. Daß hierbei seine allerdings zum Teil anfechtbaren geistreichen Ansichten und Untersuchungen eine größere Rolle spielen, gibt dem Abschnitt einen besonderen Reiz.

Konrad Büttner, Die durchdringende Strahlung. Der Verf., der selbst viel auf dem in Frage kommenden Gebiete gearbeitet hat, gibt einen Überblick über das Problem und die zu seiner Aufklärung unternommenen Versuche. Daß manches bereits überholt ist, liegt an der schnellen Entwicklung dieses Gebietes.

G. Angenheister und J. Bartels, Das Magnetfeld der Erde. Der etwa 160 Seiten umfassende Abschnitt ist eine für ein „Handbuch der Experimentalphysik" mustergültige Darstellung, für die allerdings das Thema besonders geeignet ist. Der Abschnitt ist zweifellos für lange Zeit grundlegend für die Forschung.

Zusammenfassend: ein vorzügliches Werk, das jeder Geophysiker kennen muß, das aber auch dem Physiker viele Anregungen geben wird, in den meisten Kapiteln allerdings — der Sache entsprechend — mehr in theoretischer als in experimenteller Hinsicht.

Gutenberg.

R. H. Fowler, Statistical Mechanics. The Theory of the Properties of Matter in Equilibrium. VIII u. 570 S. Mit 28 Fig. Cambridge, University Press. 1929. Geb. sh. 35.—.

Bekanntlich haben C. G. Darwin und R. H. Fowler vor einigen Jahren eine zwar nicht ganz elementare, dafür aber strenge und äußerst elegante mathematische Methode zur Berechnung der in der statistischen Mechanik auftretenden Mittelwerte ausgearbeitet und eine große Zahl von Anwendungen davon veröffentlicht. Es ist darum sehr zu begrüßen, nunmehr eine systematische Darstellung dieser Dinge von Fowlers Hand besitzen zu können. Fowlers umfangreiches Werk ist aus einer mit dem Adams-Preis für 1923/24 gekrönten Arbeit hervorgegangen, deren Aufgabe vornehmlich auf die Verhältnisse bei hohen Temperaturen gerichtet war, die für astrophysikalische Fragen wichtig sind. Diese besondere Note ist in dem Buche erfreulicherweise nicht allzu wesentlich in den Hintergrund gerückt worden. Handelt es sich doch dabei um modernste Anwendungen der Statistik, die in einem Werke nicht fehlen dürfen, das nahezu ausschließlich solchen Anwendungen gewidmet ist. Diese letztere Eigenart des Buches ist so ausgesprochen, daß der Titel „Statistische Mechanik" beinahe etwas irreführend anmutet. Tatsächlich sind die Grundlagen des behandelten Gegenstandes nur auf wenigen Seiten berührt: es ist eine halb axiomatische, durch wenige flüchtige Bemerkungen erläuterte Exposition des Gegenstandes, gewissermaßen eine Aufzählung von Rechenregeln, die das Buch einleitet. Die allgemeinen Beziehungen zur Thermodynamik und zum Nernstschen Theorem sind an späterer Stelle allerdings ausführlich genug behandelt worden. Für die rein rechnerisch-praktische Einstellung des Verfassers ist z. B. kennzeichnend, daß er die Unabhängigkeit der statistischen Mittelwerte von besonderen Wechselwirkungsmechanismen der Molekularwelt als Ausfluß der erwähnten Rechenregeln darstellt und praktisch verwertet — die sehr wohl bereits geklärten Ursachen hiervon aber völlig unerwähnt läßt. So kommt viel Prinzipielles der Statistik in dem Buche zu kurz, wogegen die rechnerische Anwendung das Werk zu einer oft weitausholenden Molekularphysik werden läßt. Die Fülle des verarbeiteten Stoffes verbietet eine vollständige Aufzählung im einzelnen. Neben den statistischen Gesetzen der Kristalle und der Hohlraumstrahlung finden vor allem jene des Gaszustandes eingehendste Berücksichtigung: ideale Gase und ihre spezifischen Wärmen, Dissoziations- und Verdampfungsgleichgewichte, chemische Konstanten, reale Gase, Thermionenemission, dielektrische und magnetische Eigenschaften des Gaszustandes, verdünnte Lösungen, Ionisationsgleichgewichte mit ihren atmosphärischen und astrophysikalischen Anwendungen, Stoßprozesse und chemische Kinetik, strahlende Wechselwirkungsprozesse, Schwankungsvorgänge. Überall wird die Diskussion bis zum Vergleich mit der Erfahrung durchgeführt und dabei in zahlreichen Tabellen ein nützliches Zahlenmaterial zusammengetragen. Besonders hingewiesen sei auf den umfangreichen Abschnitt über zwischenatomare Kräfte von der Hand Lennard-Jones, der teilweise allerdings stark aus dem Rahmen des Buches herausfällt.

Die Niederschrift des Werkes wurde 1924 begonnen, so daß alle quantentheoretischen Grundlagen noch der „klassischen" Quantentheorie entnommen sind. Immerhin hat der Verfasser den wesentlichen Vervollkommnungen durch die Quantenmechanik noch hinterher Rechnung getragen und einen trefflichen Schlußabschnitt über die „neueren Quantenstatistiken" hinzugefügt. Da vielfach die Ansicht verbreitet wird, die Statistik habe durch die Quantenmechanik eine grundlegende Umgestaltung erfahren müssen, möchten wir mit Befriedigung feststellen, daß die von Fowler gewählte Darstellung keineswegs mit dieser Tendenz geschrieben ist. Nicht die Methoden der Statistik sind es, die sich geändert haben, sondern unsere Kenntnisse von den statistischen Systemen, des Objektes dieser Methoden. In diesem Sinne ist das Pauliprinzip benutzt zur Begründung der Fermischen Elektronen- und Protonenstatistik, in diesem Sinne dient es zur Aussonderung einer Bose-Einstein-Statistik für Gase mit Neutralmolekeln.

Fowlers Buch ist nicht elementar geschrieben, aber auch nicht mit heiklen Grundlagenfragen belastet. Durch seine klare, elegante und weitausholende Behandlung der Anwendungen der Statistik wird es vielen Fachgenossen hochwillkommen sein.

A. Smekal.

P. Schilder, Gedanken zur Naturphilosophie. 8°. 127 S. Wien, Julius Springer. RM 7.50.

Die Abhandlung ist die Broschüre eines Psychiaters und Psychologen, der es versucht, von seinem Wissensgebiet aus das Wesentliche der Naturwissenschaft zu überblicken, um den philosophischen Gehalt des geförderten Materials prüfen zu können. Dabei stellt er die Psychologie in den Dienst der philosophischen Erkenntnis, da seiner Ansicht nach die vorgegebenen Formen des Erlebens sowohl erkenntnistheoretisch als auch metaphysisch ernst zu nehmen sind, und manche physikalische bzw. biologische Fragestellung als Widerspiegelung eines psychologisch zu fassenden Problems erscheint.

1. Das Unbelebte. Hier werden die physikalischen Grundlagen diskutiert in Hinblick auf ihre erlebnismäßige Basierung und ihren weltanschaulichen Gehalt. Die Physik muß, wenn sie ihre Aufgabe der Beherrschung der Natur erfüllen will, immer wieder nach dynamischer Gesetzmäßigkeit streben. Mit dieser

anzustrebenden geschlossenen Naturkausalität ist, entgegen der Ansicht von Driesch, die Möglichkeit eines im Weltgeschehen wirksamen nichtphysikalischen Faktors unvereinbar. Physik als Basis der Weltanschauung führt zum psycho-physischen Parallelismus, einer Lehre, in der das Psychische zu einer bedeutungslosen Zutat herabgesetzt wird (?). Nun ist aber der Prozeß der empirischen Forschung grundsätzlich unabgeschlossen und lückenhaft; sie dient lediglich dazu, einen immer größeren Bereich der Natur der Vorausberechnung zu unterwerfen; sie kann den Bereich der Freiheit zwar einschränken, grundsätzlich aber niemals aufheben. In letzterem aber herrscht lediglich statistische Gesetzmäßigkeit. Mit der Ablehnung der geschlossenen Naturkausalität ergibt sich nun aber die Möglichkeit der Einwirkung des Psychischen.

2. Das Belebte. In diesem Teil werden in gleicher Weise eine Anzahl biologischer und psychologischer Fragen behandelt: so z. B. organische Entwicklung, Vererbung, Gedächtnis, Denken, Bewußtsein, Triebtheorie, Geschlechtlichkeit (in Anklang an Freud), Zweck und Welt. Zur Erklärung der in der belebten Natur vorgefundenen Zweckmäßigkeit reicht der Darwinismus nicht aus, sondern wir gewinnen das Verständnis jener Formen nur durch die Betrachtung des strebenden Individuums. Die Psychologie lehrt uns, was im Einzelorganismus vorgeht. Lamark hat uns bereits gezeigt, welchen Einfluß die Psyche auf die Teleologie der Formen hat, und nachdem nun der Nachweis der Vererbung erworbener Eigenschaften gelungen ist, ist es ohne weiteres plausibel, wie das Wollen des Individuums über dessen Grenzen hinaus sich in der Entwicklung der Organismen auswirken konnte. Dieses Wollen aber kann seinem Wesen nach nur seelischer Art sein. Alles Geschehen ist eine Wechselwirkung zwischen Physischem und Psychischem.

Die Broschüre enthält mancherlei Gedanken, die dem naturphilosophischen Leser bedeutsam erscheinen werden. Wir rechnen das Buch zur ernsthaften naturphilosophischen Literatur. Daß mit der Wendung ins Metaphysische eine Beurteilung nach rein objektivem Maßstab naturgemäß aussetzen muß, bedarf wohl keiner besonderen Begründung. R. Döpel.

W. Gerlach, Über das Wesen physikalischer Erkenntnis und Gesetzmäßigkeit. 8°, 30 S. Tübingen, J. C. B. Mohr. RM 1.50.

Die Physik ist die Wissenschaft der exaktesten Wirklichkeitsaussagen. Daher sind nicht nur ihre Ergebnisse sehr oft wesentlicher Inhalt naturphilosophischer Diskussionen, sondern man hat auch mehrfach versucht, ihre Methoden auf nichtphysikalische Gebiete zu übertragen und dort — z. B. in der Geschichte und Psychologie — nach physikalischen Gesetzmäßigkeiten zu suchen. Diese Tatsache und nicht zuletzt das Mißverständnis, das bei jenen Gelegenheiten von seiten des Nichtfachmannes physikalischen Gedankengängen nur zu oft widerfährt, haben den Verfasser veranlaßt, „einmal in Reinkultur das darzulegen, was der wissenschaftlich-materiell arbeitende und denkende experimentelle Naturforscher in den Gesetzen seiner Disziplin aussagt".

Das physikalische Experiment ist charakterisiert durch Wiederholbarkeit, Reproduzierbarkeit und Möglichkeit der Variation der Versuchsbedingungen. Daraus ergibt sich nach Ansicht des Verf. ohne weiteres die Unmöglichkeit im geschichtlichen Ablauf physikalische Gesetze zu bilden.

Alle Aufstellung physikalischer Gesetze gibt sich bei näherer Betrachtung als Mittelwertsbildung zu erkennen. Daher sind alle Messungsergebnisse nicht nur mit zufälligen Fehlern, sondern prinzipiell mit Schwankungen behaftet, die sich einer verfeinerten Versuchstechnik mehr und mehr enthüllen. Wir können auf Grund von Experimenten niemals aussagen, ob ein immer gültig gefundenes Gesetz etwas anderes ist als die Angabe des wahrscheinlichen Verlaufs eines Vorganges, eine in Mittelwertsbetrachtungen als gültig befundene Erfahrungstatsache. Das gilt unter anderem auch vom Energiesatz. Ja sogar bezüglich der Kausalität ist die heutige experimentelle Forschung nicht in der Lage angeben zu können, ob sich ein Zustand erkennbar eindeutig aus dem vorhergehenden Zustand entwickelt.

Die Exaktheit der physikalischen Forschung wird oft mit absoluter Gültigkeit ihrer Aussagen verwechselt. Dagegen ist zu sagen, daß sich die Exaktheit lediglich bezieht auf die physikalische Methode, die quantitative Formulierung des Ergebnisses und die exakte Festlegung des Gültigkeitsbereiches. Nicht die Absolutheit, sondern lediglich die Objektivität der Aussagen kann sinnvolles Ziel physikalischer Forschung sein.

Die kleine Broschüre ist aus einer Antrittsvorlesung des Verf. entstanden. Sie enthält mancherlei bemerkenswerte Gedanken, die zur Hebung des eingangs erwähnten Mißverständnisses beitragen können. Insbesondere sei sie all denen empfohlen, die — ohne selbst produktive Naturforscher zu sein — physikalische Gesetzmäßigkeiten in den Kreis ihrer Betrachtungen einbeziehen möchten. Eine strenge, logisch-systematische Begründung der einzelnen Gedanken darf man freilich nicht erwarten; sie konnte bei dem engen Rahmen wohl auch kaum in der Absicht des Verf. liegen. Der Philosoph aber dürfte in der Abhandlung ein für ihn recht wertvolles Rohmaterial für diesbezügliche naturphilosophische Diskussionen vorfinden. R. Döpel.

Personalien.

(Der Herausgeber bittet die Herren Fachgenossen, der Schriftleitung von eintretenden Änderungen möglichst bald Mitteilung zu machen.)

Ernannt: Der ord. Professor der experimentellen Physik an der Universität Tübingen Dr. Walter Gerlach in gleicher Eigenschaft an der Universität München, der a. o. Professor der Physik an der Universität Californien Leonard B. Loeb zum ord. Professor der Physik an der gleichen Hochschule.

Berufen: Der Leiter des Wissenschaftlichen Photochemischen Laboratoriums der Deutschen Gelatine-Fabriken in Schweinfurt Dr. Lüppo-Cramer zum ord. Professor für Photochemie und wissenschaftliche Photographie an der Technischen Hochschule Wien.

Gestorben: Der a. o. Professor der organischen und physikalischen Chemie an der Technischen Hochschule Berlin und Mitglied des Aufsichtsrats der Chemischen Fabrik Albert Mendel A. G. Dr. Richard Wolffenstein, der a. o. Professor der Mathematik an der Universität Rostock Dr. Otto Schreier, der ord. Professor der pharmazeutischen Chemie an der Universität Bologna Dr. Guiseppe Plancher, Professor emerit. der Chemie vom Trinity College in Cambridge (England) Dr. Robert Baird Riggs.

Für die Schriftleitung verantwortlich Prof. Dr. F. Harms in Würzburg. — Verlag S. Hirzel in Leipzig.
Druck von August Pries in Leipzig